

## Dihalobenzene derivatives

**Patent number:** DE3906019  
**Publication date:** 1989-09-21  
**Inventor:** REIFFENRATH VOLKER (DE); KRAUSE JOACHIM DR (DE); WEBER GEORG (DE); FINKENZELLER ULRICH DR (DE); WAECHTLER ANDREAS DR (DE); GEELHAAR THOMAS DR (DE); COATES DAVID DR (GB); SAGE IAN CHARLES DR (GB); GREENFIELD SIMON DR (GB)  
**Applicant:** MERCK PATENT GMBH (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C07C25/18; C07C43/225; C07C49/813; C07C69/75; C07C69/76; C09K19/30; C07C69/773; C07C69/84; C07C121/60; C07C121/64; C09K19/12; C09K19/20  
- **european:** C07C25/18; C07C43/225; C07C45/45; C07C49/84; C07C251/24; C07C255/14; C07C255/50; C07C255/55; C07D213/30C; C07D213/30D2; C07D239/30; C07D239/34B; C09K19/04A; C09K19/12; C09K19/14; C09K19/20A; C09K19/30A; C09K19/34B  
**Application number:** DE19893906019 19890227  
**Priority number(s):** DE19893906019 19890227; DE19883807908 19880310

[Report a data error here](#)

### Abstract of DE3906019

Dihalobenzene derivatives of the formula I R<1>-A<1>-Z<1>-A<2>-(Z<2>-A<3>)n-R<2> in which R<1>, R<2>, A<1>, A<2>, A<3>, Z<1>, Z<2> and n are as defined in Claim 1, their preparation and their use as components of liquid-crystalline media.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 3906019 A1

⑯ Int. Cl. 4:

C07C 43/225

C07C 69/84  
C07C 121/64  
C07C 69/75  
C07C 25/18  
C07C 69/76  
C07C 49/813  
C07C 121/60  
C07C 69/773  
C09K 19/30  
C09K 19/12  
C09K 19/20  
// C07D 521/00,  
213/65,239/26

DE 3906019 A1

⑯ Aktenzeichen: P 39 06 019.5  
⑯ Anmeldetag: 27. 2. 89  
⑯ Offenlegungstag: 21. 9. 89

⑯ Innere Priorität: ⑯ ⑯ ⑯

10.03.88 DE 38 07 908.9

⑯ Anmelder:

Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt, DE

⑯ Erfinder:

Reiffenrath, Volker, 6101 Roßdorf, DE; Krause, Joachim, Dr., 6110 Dieburg, DE; Weber, Georg, 6106 Erzhausen, DE; Finkenzeller, Ulrich, Dr., 6831 Plankstadt, DE; Wächtler, Andreas, Dr., 6103 Griesheim, DE; Geelhaar, Thomas, Dr., 6500 Mainz, DE; Coates, David, Dr., Wimborne, Dorset, GB; Sage, Ian Charles, Dr., Broadstone, Dorset, GB; Greenfield, Simon, Dr., Creekmoor, Poole, GB

⑯ Dihalogenbenzolderivate

Dihalogenbenzolderivate der Formel I,

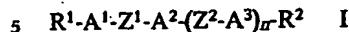
$R^1-A^1-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-R^2$

worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $Z^1$ ,  $Z^2$  und  $n$  die in Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung haben, deren Herstellung und ihre Verwendung als Komponenten flüssigkristalliner Medien.

DE 3906019 A1

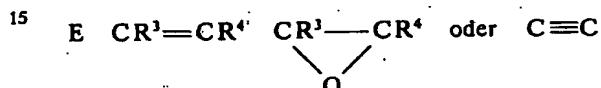
## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Dihalogenbenzolderivate der Formel I



worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Perfluoralkylgruppe mit jeweils 1–15 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CH<sub>2</sub>- oder CF<sub>2</sub>-Gruppen durch eine Gruppierung ausgewählt aus der Gruppe —O—, —S—, —CO—, —O—CO—, —S—CO—, —O—COO—, —CO—S—, —CO—O—, —E—, —CH-Halogen— und —CHCN— oder auch eine Kombination von zwei dieser Gruppierungen ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt verknüpft sind, einer der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> auch H, F, Cl, Br, CN, COOH, OH, SH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, —NCS, NC oder SF<sub>5</sub>,



20 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl mit 1–6 C-Atomen, F, Cl, Br, CF<sub>3</sub>, CN, Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander —CO—O—, —O—CO—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, —CH<sub>2</sub>—O—, —O—CH<sub>2</sub>—, —N=CH<sub>2</sub>—, —CH<sub>2</sub>=N—, —CH<sub>2</sub>—CO—, —CO—CH<sub>2</sub>—, —N=N—, —NO=N—, —N=NO—, —C≡C— oder eine Einfachbindung,

25 A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, und A<sup>3</sup> jeweils unabhängig voneinander eine unsubstituierte oder durch Halogen, Nitrit und/oder Alkyl ein- oder mehrfach substituierte 1,4-Phenylengruppe, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylengruppe, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylengruppe, 1,4-Bicyclo (2,2,2)-octylengruppe, Piperidin-1,4-diylgruppe, Naphthalin-2,6-diylgruppe, Decahydronaphthalin-2,6-diylgruppe oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diylgruppe und

30 n 0, 1, 2 oder 3 bedeutet, mit den Maßgaben, daß

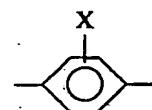
a) mindestens einer der Ringe A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> 2,3-Dihalogen-1,4-phenylen bedeutet, und b) falls einer der Ringe A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> eine 2,3-Dichlor-1,4-phenylengruppe ist, Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander nur —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, —CH<sub>2</sub>O—, —O—CH<sub>2</sub>—, —N=CH<sub>2</sub>—, —CH<sub>2</sub>=N—, —CH<sub>2</sub>CO—, —CO—CH<sub>2</sub>—, —N=N—, —NO=N—, —N=NO—, —C≡C— oder eine Einfachbindung,

35 oder einer der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> nur F, Cl, Br, CN, NCS, NC oder SF<sub>5</sub> bedeutet, c) falls einer der Ringe A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> eine 2,3-Difluor-1,4-phenylengruppe ist und die übrigen Ringe A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> 1,4-Phenylengruppen sind, mindestens eine Gruppe Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> von einer Einfachbindung verschieden ist, oder einer der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> nur F, Cl, Br, CN, NCS, NC oder SF<sub>5</sub> bedeutet,

40 d) falls einer der Ringe A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> eine 2,3-Difluor-1,4-phenylengruppe ist, einer der Ringe A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> eine 1,4-Phenylengruppe ist, und einer der Ringe A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> eine Cyclohexylengruppe ist, mindestens eine Gruppe Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> von einer Einfachbindung verschieden ist.

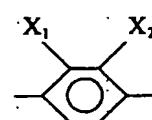
45 Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Cyc eine 1,4-Cyclohexylengruppe, CCN eine 1-(4)-Cyano-1,4-cyclohexylen-, Che eine 1,4-Cyclohexylengruppe, Dio eine 1,3-Dioxan-2,5-diylgruppe, Dit eine 1,3-Dithian-2,5-diylgruppe, Bco eine 1,4-Bicyclo[2.2.2]octylengruppe, Pip eine Piperidin-1,4-diylgruppe, Phe eine 1,4-Phenylengruppe, Pyd eine Pyridin-2,5-diylgruppe, Pyr eine Pyrimidin-2,5-diylgruppe, Pyn eine Pyridazin-2,5-diylgruppe, wobei diese Gruppen unsubstituiert und substituiert sein können. PheX bedeutet eine Gruppe der Formel

50



55 wobei X im folgenden vorzugsweise Chlor oder Fluor bedeutet.  
PheX<sub>2</sub> bedeutet eine Gruppe der Formel

60



65 wobei X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> im folgenden vorzugsweise Chlor und/oder Fluor bedeuten.  
Die Verbindungen der Formel I können als Komponenten flüssigkristalliner Phasen verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrillten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der

Deformation aufgerichteter Phasen oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen.

Verbindungen der Formel I mit negativer Anisotropie der Dielektrizitätskonstante ( $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} < 0$ , wobei  $\epsilon_{\parallel}$  die Dielektrizitätskonstante entlang der Moleküllängsachse und  $\epsilon_{\perp}$  die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeuten) werden in einem elektrischen Feld mit ihren Moleküllängsachsen senkrecht zur Feldrichtung ausgerichtet. Dieser Effekt ist bekannt und wird zur Steuerung der optischen Transparenz in verschiedenen Flüssigkristallanzeigen ausgenutzt, so z. B. in Flüssigkristallzellen vom Lichtstreuungstyp (dynamische Streuung), vom sogenannten DAP-Typ (Deformation aufgerichteter Phasen) oder vom Guest/Wirt-Typ (guest host interaction).

Bei Verwendung eines Flüssigkristalls mit positiver dielektrischer Anisotropie wird dessen homogene Orientierung (welche durch Behandlung der Plattenoberfläche erreicht wird) durch Anlegen einer Spannung homöotrop ausgerichtet, d. h. die Zelle wird von "farbig" auf "farblos" geschaltet. Auf diese Weise werden farblose Zeichen auf farbigem Untergrund angezeigt. Demgegenüber wird bei Verwendung eines Flüssigkristalls mit negativer dielektrischer Anisotropie dessen homöotrope Orientierung (durch Behandlung der Plattenoberfläche) durch Anlegen einer Spannung parallel zu den Elektrodenoberflächen ausgerichtet, wodurch die Anzeige farbiger Bildelemente auf farblosem Untergrund ermöglicht wird.

Ferner wurde zur Verbesserung des Multiplexverhältnisses bei der Multiplex-Ansteuerung von Flüssigkristallanzeigen, insbesondere von Drehzellen und Guest/Host-Zellen, eine Zwei-Frequenz-Matrix-Adressierung vorgeschlagen (z. B. Deutsche Offenlegungsschriften 28 56 134 und 29 07 940). Hierbei wird der Umstand ausgenutzt, daß die dielektrische Anisotropie von Flüssigkristallen, welche beim Anlegen einer niederfrequenten Spannung eine positive Anisotropie der Dielektrizitätskonstante besitzen, bei hohen Frequenzen negativ wird. Um die kapazitiven Verluste klein zu halten, sollte die "Cross-over-Frequenz"  $f_c$  (dielektrische Relaxationsfrequenz, bei welcher  $\epsilon_{\parallel} = \epsilon_{\perp}$  wird) derartiger Flüssigkristalle möglichst niedrig sein und nicht über etwa 20 kHz liegen. Ferner sollte der absolute Betrag der dielektrischen Anisotropie sowohl unterhalb als auch oberhalb der Cross-over-Frequenz möglichst groß sein. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Substanzen, welche für das Zwei-Frequenz-Verfahren besonders geeignet sind, bei Frequenzen oberhalb der Cross-over-Frequenz im allgemeinen eine kleinere absolute dielektrische Anisotropie aufweisen als unterhalb der Cross-over-Frequenz. Dieser Nachteil könnte behoben werden durch Zusatz von Verbindungen mit negativer dielektrischer Anisotropie und geeignetem Relaxationsverhalten.

Weiterhin eignen sich Verbindungen der Formel I als Komponenten chiral getilteter smektischer Phasen.

Chiral getiltete smektische flüssigkristalline Phasen mit ferroelektrischen Eigenschaften können hergestellt werden, in dem man Basis-Mischungen mit einer oder mehreren getilteten smektischen Phasen mit einem geeigneten chiralen Dotierstoff versetzt (L.A. Veresnev et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 89, 327 (1982); H.R. Brand et al., J. Physique 44 (lett.), L-771 (1983)). Solche Phasen können als Dielektrika für schnell schaltende Displays verwendet werden, die auf dem von Clark und Lagerwall beschriebenen Prinzip der SSFLC-Technologie (N.A. Clark und S.T. Lagerwall, Appl. Phys. Lett. 36, 899 (1980); USP 43 67 924) auf der Basis der ferroelektrischen Eigenschaften der chiral getilteten Phase beruhen.

Es sind bisher bereits eine Reihe von flüssigkristallinen Verbindungen mit schwach negativer dielektrischer Anisotropie synthetisiert worden. Hingegen sind noch relativ wenig Flüssigkristallkomponenten mit großer negativer Anisotropie der Dielektrizitätskonstante bekannt. Zudem weisen letztere im allgemeinen Nachteile auf, wie z. B. schlechte Löslichkeit in Mischungen, hohe Viskosität, hohe Schmelzpunkte und chemische Instabilität. Es besteht daher ein Bedarf an weiteren Verbindungen mit negativer dielektrischer Anisotropie, die es erlauben, die Eigenschaften von Mischungen für verschiedenste elektrooptische Anwendungen weiter zu verbessern.

Flüssigkristallkomponenten mit negativer dielektrischer Anisotropie, welche zwei oder drei über Carboxylgruppen oder Kovalenzbildung verknüpfte Ringe und eine oder mehrere seitliche Gruppen, wie Halogen, Cyano oder Nitrogruppen aufweisen, sind bekannt aus DE 22 40 864, DE 26 13 293, DE 28 35 662, DE 28 36 086 und EP 0 23 728.

In der EP 0 84 194 werden in einer breiten Formel die hier beanspruchten Verbindungen umfaßt. Jedoch sind dort keine Einzelverbindungen der erfundungsgemäßen Formel genannt. Der Fachmann konnte somit aus dem Stand der Technik weder in einfacher Art und Weise Synthesemöglichkeiten für die beanspruchten Verbindungen entnehmen noch erkennen, daß die erfundungsgemäßen Verbindungen überwiegend günstig gelegene Mesophasenbereiche aufweisen und sich durch eine große negative Anisotropie der Dielektrizität bei gleichzeitig niedriger Viskosität auszeichnen.

Auch fehlt dort jeglicher Hinweis auf die Möglichkeit des Einsatzes der erfundungsgemäßen Verbindungen in Displays, die auf der SSFLC-Technologie beruhen, da die dort beanspruchten Verbindungen geringe smektische Tendenzen aufweisen.

Weiterhin sind Dibenzoesäureester des 2,3-Dichlorhydrochinons bekannt (z. B. Bristol et al., J. Org. Chem. 39, 3138 (1974) oder Clanderman et al., J. Am. Chem. Soc. 97, 1585 (1975)), die allerdings monotrop sind bzw. sehr kleine Mesophasenbereiche aufweisen. Die von Eidenschink et al. beschriebenen Ester der 4-Hydroxy-2,3-dichlorbenzoesäure (Angew. Chem. 89, 103 (1977)) besitzen ebenfalls nur schmale Mesophasenbereiche.

Die PCT/EP 87/00515 enthält eine allgemeine Formel, welche auch Difluorphenyl-Verbindungen beinhaltet, und es wird dort 4-Ethoxy-4'-pentyl-2,3-difluorterphenyl als Bestandteil von ECB-Mischungen beschrieben.

Die aus der DE OS 29 33 563 bekannten 4-Alkyl-2,3-dichlorphenyl-4'-alkylbicyclohexyl-4-carbonsäureester erlauben wegen ihrer hohen Viskosität keine technische Anwendung.

Der Erfundung lag die Aufgabe zugrunde stabile, flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen mit einer großen negativen Anisotropie der Dielektrizität und gleichzeitig geringer Viskosität aufzuzeigen.

Es wurde gefunden, daß die Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Phasen vorzüglich geeignet sind. Insbesondere sind mit ihrer Hilfe stabile flüssigkristalline Phasen mit breitem Mesophasenbereich und vergleichsweise niedriger Viskosität herstellbar.

Weiterhin eignen sich die Verbindungen der Formel I als Komponenten chiral getilter smektischer flüssigkristalliner Phasen.

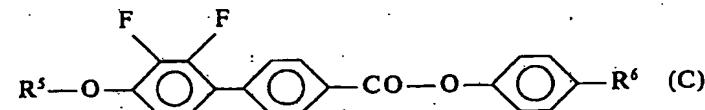
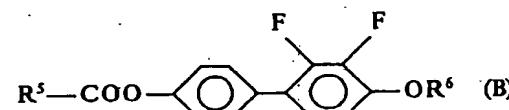
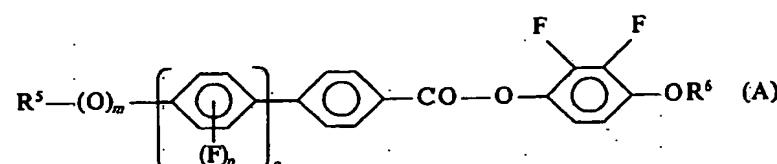
Mit der Bereitstellung der Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Phasen zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie und/oder die Viskosität und/oder die spontane Polarisation und/oder die Phasenbereiche und/oder den Tiltwinkel und/oder den Pitch eines solchen Dielektrikums zu variiieren.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich ferner als Zwischenprodukte zur Herstellung anderer Substanzen, die sich als Bestandteile flüssigkristalliner Dielektrika verwenden lassen.

Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie sehr stabil.

Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I, insbesondere die Verbindungen der Formeln A, B und C,

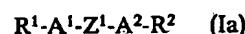


40 worin:  
R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1-15 C-Atomen und m, p, und o 0 oder 1 bedeutet.

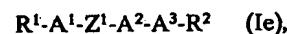
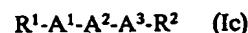
Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Phasen. Gegenstand der Erfindung sind ferner flüssigkristalline Medien mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I, sowie Flüssigkristall-Anzeigeelemente, die derartige Phasen enthalten. Derartige Phasen weisen besonders vorteilhafte elastische Konstanten auf, und eignen sich wegen ihrer niedrigen  $\Delta\epsilon/\epsilon$ -Werte besonders für TFT-Mischungen.

Vor- und nachstehend haben R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und n die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist.

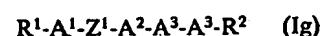
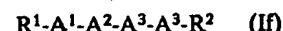
Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend Verbindungen mit zwei Ringen der Teilformeln Ia und Ib:



55 Verbindungen mit drei Ringen der Teilformeln Ic bis Ie:



Verbindungen mit vier Ringen der Teilformeln If bis Ik:



$R^1-A^1-A^2-Z^2-A^3-A^3-R^2$  (Ih) $R^1-A^1-Z^1-A^2-Z^2-A^3-A^3-R^2$  (Ii) $R^1-A^1-Z^1-A^2-A^3-Z^2-A^3-R^2$  (Ij) $R^1-A^1-Z^1-A^2-Z^2-A^3-Z^2-A^3-R^2$  (Ik)

5

sowie Verbindungen mit fünf Ringen der Teilformeln II bis It:

 $R^1-A^1-A^2-A^3-A^3-R^2$  (II)

10

 $R^1-A^1-Z^1-A^2-A^3-A^3-R^2$  (Im) $R^1-A^1-A^2-Z^2-A^3-A^3-R^2$  (In)

15

 $R^1-A^1-Z^1-A^2-Z^2-A^3-A^3-R^2$  (Io) $R^1-A^1-Z^1-A^2-A^3-Z^2-A^3-A^3-R^2$  (Ip)

20

 $R^1-A^1-Z^1-A^2-A^3-Z^2-A^3-R^2$  (Iq) $R^1-A^1-Z^1-A^2-Z^2-A^3-Z^2-A^3-R^2$  (Ir)

25

 $R^1-A^1-Z^1-A^2-Z^2-A^3-Z^2-A^3-R^2$  (Is) $R^1-A^1-Z^1-A^2-Z^2-A^3-Z^2-A^3-R^2$  (It)In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln bedeuten  $R^1$  und  $R^2$  vorzugsweise Alkyl, ferner Alkoxy mit 1–12 C-Atomen.Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln, in denen einer der Reste  $R^1$ ,  $R^2$ , CN, F oder Cl bedeutet. $A^1$ ,  $A^2$  und  $A^3$  sind bevorzugt PheX<sub>2</sub>, Cyc, Phe, Dio oder Pyr; bevorzugt enthält die Verbindung der Formel I nicht mehr als jeweils einen der Reste Dio, Dit, Pip, Bi, Pyn, Pyr oder 2,3-Dihalogen-1,4-phenylen.Entsprechend der Maßgabe mindestens einer der Ringe  $A^1$ ,  $A^2$  und  $A^3$  sei 2,3-Dihalogen-1,4-phenylen, kann mindestens einer dieser Ringe auch 2-Fluor-3-chlor-1,4-phenylen, 2-Fluor-3-brom-1,4-phenylen, 2-Fluor-3-jod-1,4-phenylen, 2-Chlor-3-brom-1,4-phenylen, 2-Chlor-3-jod-1,4-phenylen, 2-Brom-3-jod-1,4-phenylen, 2,3-Difluor-1,4-phenylen, 2,3-Dichlor-1,4-phenylen, 2,3-Dibrom-1,4-phenylen oder 2,3-Dijod-1,4-phenylen bedeuten. Bevorzugt sind dabei die Ringe 2,3-Dihalogen-1,4-phenylene, bei denen die Halogensubstituenten gleich sind wie 2,3-Difluor-1,4-phenylen oder 2,3-Dichlor-1,4-phenylen, besonders bevorzugt ist 2,3-Difluor-1,4-phenylen. $n$  ist vorzugsweise 0, 1 oder 2, insbesondere vorzugsweise 1.Die Gruppen  $Z^1$  und  $Z^2$ , die gleich und verschieden sein können, sind vorzugsweise Einfachbindungen, in zweiter Linie bevorzugt  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-C\equiv C-$  oder  $-CH_2CH_2$ -Gruppe. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin alle Gruppen  $Z^1$  und  $Z^2$  Einfachbindungen sind oder nur eine Gruppe  $Z^1$  oder  $Z^2$   $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-C\equiv C-$  oder  $-CH_2CH_2$ - bedeutet.Im Falle der 2,3-Difluor-1,4-phenylen-Verbindungen bedeuten die der PheX<sub>2</sub>-Gruppe benachbarten Gruppen  $Z^1$  oder  $Z^2$  bevorzugt Einfachbindungen,  $-C\equiv C-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CO-O-$  oder  $-CH_2CH_2$ -Gruppen.Im Falle der 2,3-Dichlor-1,4-phenylen-Verbindungen bedeuten die der PheX<sub>2</sub>-Gruppe benachbarten Gruppen  $Z^1$  oder  $Z^2$  bevorzugt Einfachbindungen,  $-CO-O-$  oder  $-O-CO-$ -Gruppen. $R^1$  und  $R^2$  weisen in den vor- und nachstehenden Formeln vorzugsweise 2–10 C-Atome, insbesondere 3–7 C-Atome auf. In  $R^1$  und  $R^2$  können auch eine oder zwei  $CH_2$ - bzw.  $CF_2$ -Gruppen ersetzt sein. Vorzugsweise ist nur eine  $CH_2$ -Gruppe ersetzt durch  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-S-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-CH$ -Halogen- oder  $-CHCN-$ , insbesondere durch  $-O-$ ,  $-CO-$  oder  $-C\equiv C-$ .In den vor- und nachstehenden Formeln bedeuten  $R^1$  und  $R^2$  vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder eine andere Oxaalkylgruppe, ferner auch Alkylgruppen, in denen ein oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen durch eine Gruppierung ausgewählt aus der Gruppe  $-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-CH$ -Halogen- und  $-CHCN-$  oder auch durch eine Kombination von zwei geeigneten Gruppierungen ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind.Einer der Reste  $R^1$  und  $R^2$  bedeutet bevorzugt auch Halogen oder CN. Halogen bedeutet F, Cl oder Br, vorzugsweise F. Falls keiner der Reste  $R^1$  und  $R^2$  Halogen oder CN bedeutet, so haben  $R^1$  und  $R^2$  zusammen vorzugsweise 4–16 C-Atome, insbesondere 4–10 C-Atome.Falls  $R^1$  und  $R^2$  Alkylreste mit jeweils 4–14 C-Atomen, in denen auch eine ("Alkoxy" bzw. "Oxaalkyl") oder zwei ("Alkoxyalkoxy" bzw. "Dioxaalkyl") nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch O-Atome ersetzt sein können, bedeuten, so können sie geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise sind sie geradkettig, haben 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeuten demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (=Methoxymethyl), 2(=Ethoxymethyl) oder

3-Oxabutyl (=2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl, 1,3-Dioxabutyl (=Methoxymethoxy), 1,3-, 1,4-, 2,4-Dioxapentyl, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 2,4-, 2,5- oder 3,5-Dioxahexyl, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,5-, 3,6- oder 4,6-Dioxaheptyl.

5 Falls R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> einen Alkylrest bedeuten, in dem eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch —S— ersetzt ist, so kann dieser geradkettig und verzweigt sein. Vorzugsweise ist dieser Thiaalkylrest mit 1—10 C-Atomen geradkettig und bedeutet 2-Thiapropyl, 2 oder 3-Thiabutyl, 2-, 3- oder 4-Thiapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Thiahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Thiaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Thiaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Thianonyl oder 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Thiadecyl.

10 Besonders bevorzugt sind Alkylreste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup>, in denen die der Gruppe A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und/oder A<sup>3</sup> benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppe durch —S— ersetzt ist und bedeutet somit vorzugsweise Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Butylthio, Pentylthio, Hexylthio, Heptylthio, Octylthio, Nonylthio oder Decylthio.

15 Falls R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> einen Alkylrest bedeuten, in dem eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch —CR<sup>3</sup>=CR<sup>4</sup>— ersetzt ist, so sind die Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> bevorzugt gleich und bedeuten Wasserstoff. Dieser Alkenylrest kann geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder 16 Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

20 Falls R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> einen Alkylrest bedeuten, in dem eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch —O—CO— oder —CO—O— ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 6 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acetoxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetylloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetylloxethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetylloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetylxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxy carbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)butyl.

25 Falls R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> einen Alkylrest bedeuten, in dem eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch —CR<sup>3</sup>=CR<sup>4</sup>— und eine benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppe durch —CO—, —O—CO— oder —O—CO— ersetzt ist, so bedeuten R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl.

30 Vorzugsweise ist dieser (Meth-)acryloyloxyalkylrest geradkettig und hat 4 bis 13 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxpentyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxyonyl, 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxpentyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 9-Methacryloyloxyonyl.

35 Verbindungen der Formel I, die über für Polymerisationsreaktionen geeignete Flügelgruppen R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> verfügen, eignen sich zur Darstellung flüssigkristalliner Polymerer.

40 Verbindungen der Formel I mit verzweigten Flügelgruppen R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

45 Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Vorzugsweise verzweigte Reste R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> sind Isopropyl, 2-Butyl (=1-Methylpropyl), Isobutyl (=2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (=3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Iso- 50 propoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl, 4-Methylhexyl, 2-Nonyl, 2-Decyl, 2-Dodecyl, 6-Methyloctoxy, 6-Methyloctanoyloxy, 5-Methylheptyloxycarbonyl, 2-Methylbutyryloxy, 3-Methylvaleryloxy, 4-Methylhexanoyloxy, 2-Chlorpropionyloxy, 2-Chlor-3-methylbutyryloxy, 2-Chlor-4-methylvaleryloxy, 2-Chlor-3-methylvaleryloxy, 2-Methyl-3-oxapentyl, 2-Methyl-3-oxahexyl, 2-Fluor-3-methylvaleryloxy, 2-Fluor-3-methylbutoxy.

55 Falls R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> einen Alkylrest darstellen, in dem zwei oder mehr CH<sub>2</sub>-Gruppen durch —O— und/oder —CO—O— ersetzt sind, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Bis-carboxy-methyl, 2,2-Bis-carboxy-ethyl, 3,3-Bis-carboxypropyl, 4,4-Bis-carboxy-butyl, 5,5-Bis-carboxy-pentyl, 6,6-Bis-carboxy-hexyl, 7,7-Bis-carboxy-heptyl, 8,8-Bis-carboxy-octyl, 9,9-Biscarboxy-nonyl, 10,10-Bis-carboxy-decyl, Bis-(methoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(methoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxycarbonyl)-pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl, 7,7-Bis-(methoxycarbonyl)-heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-pentyl.

60 Verbindungen der Formel I, die über für Polykondensationen geeignete Flügelgruppen R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> verfügen, eignen sich zur Darstellung flüssigkristalliner Polykondensate.

65 Formel I umfaßt sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische.

Unter den Verbindungen der Formeln I sowie Ia bis Ie sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenen Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

66 Von den zweikernigen Verbindungen der Teilformeln Ia bis Ib sind die der Teilformeln Iaa bis Ial und Iba bis Ib bevorzugt:

$R^1-PheX_2-CH_2CH_2-Phe-R^2$ (Iaa)	
$R^1-PheX_2-CO-O-Phe-R^2$ (Iab)	
$R^1-PheX_2-O-CO-Phe-R^2$ (Iac)	5
$R^1-PheX_2-C\equiv C-Phe-R^2$ (Iad)	
$R^1-PheX_2-CH_2CH_2-Cyc-R^2$ (Iae)	
$R^1-PheX_2-O-CO-Cyc-R^2$ (Iaf)	10
$R^1-PheX_2-C\equiv C-Cyc-R^2$ (Iag)	
$R^1-PheX_2-CO-O-Cyc-R^2$ (Iah)	15
$R^1-PheX_2-CH_2CH_2-PheX-R^2$ (Iai)	
$R^1-PheX_2-O-CO-PheX-R^2$ (Iaj)	
$R^1-PheX_2-O-CO-PheX-R^2$ (Iak)	20
$R^1-PheX_2-C\equiv C-PheX-R^2$ (Ial)	
$R^1-PheX_2-Cyc-R^2$ (Iba)	25
$R^1-PheX_2-Bco-R^2$ (Ibb)	
$R^1-PheX_2-Pyr-R^2$ (Ibc)	
$R^1-PheX_2-Pyd-R^2$ (Ibd)	30
$R^1-PheX_2-Che-R^2$ (Ibe)	
$R^1-PheX_2-CCN-R^2$ (Ibf)	35

Von den dreikernigen Verbindungen der Teilformeln Ic bis Ie sind die der Teilformeln Ica bis Ieb bevorzugt:

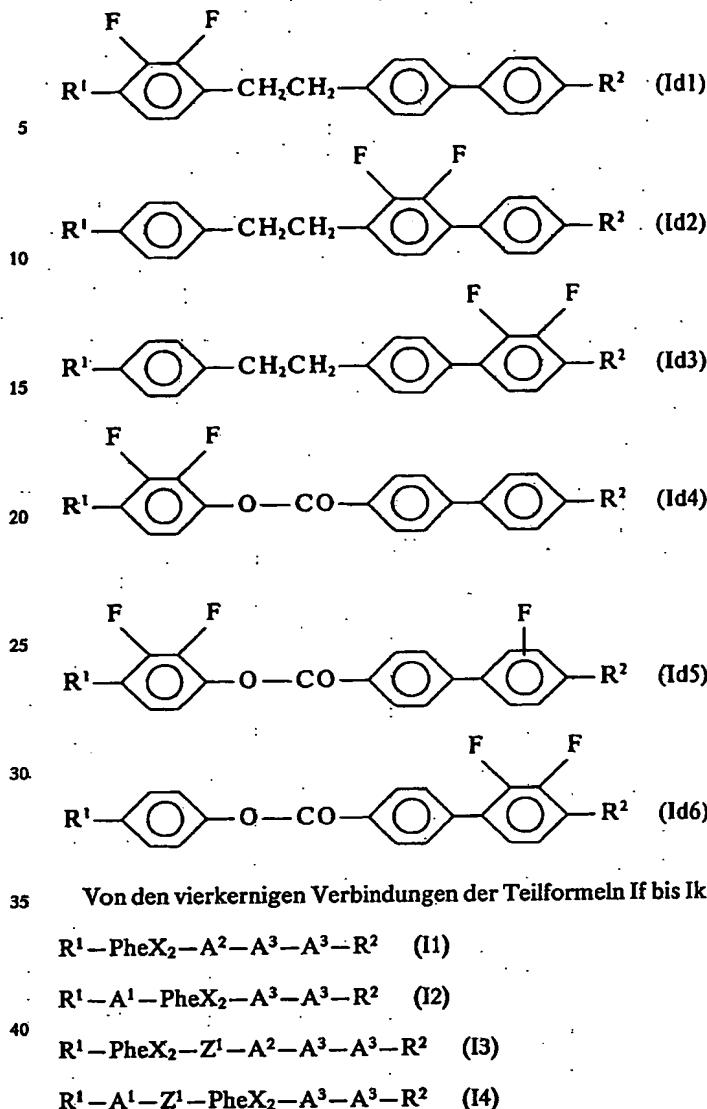
$R^1-PheX_2-A^2-A^3-R^2$ (Ica)	
$R^1-A^1-PheX_2-A^3-R^2$ (Icb)	40
$R^1-PheX_2-Z^1-A^2-A^3-R^2$ (Ida)	
$R^1-A^1-Z^1-PheX_2-A^3-R^2$ (Idb)	45
$R^1-A^1-Z^1-A^2-PheX_2-R^2$ (Idc)	
$R^1-PheX_2-Z^1-A^2-Z^2-A^3-R^2$ (Iea)	
$R^1-A^1-Z^1-PheX_2-Z^2-A^3-R^2$ (Ieb)	50

Von den bevorzugten Verbindungen der Teilformeln Ida bis Idc sind diejenigen der Teilformeln Id1 bis Id6 besonders bevorzugt:

55

60

65



35 Von den vierkernigen Verbindungen der Teilformeln If bis Ik sind die der Teilformeln I1 bis I8 bevorzugt:

40  $R^1-PheX_2-A^2-A^3-A^3-R^2$  (I1)  
 R<sup>1</sup>-A<sup>1</sup>-PheX<sub>2</sub>-A<sup>3</sup>-A<sup>3</sup>-R<sup>2</sup> (I2)  
 R<sup>1</sup>-PheX<sub>2</sub>-Z<sup>1</sup>-A<sup>2</sup>-A<sup>3</sup>-A<sup>3</sup>-R<sup>2</sup> (I3)  
 R<sup>1</sup>-A<sup>1</sup>-Z<sup>1</sup>-PheX<sub>2</sub>-A<sup>3</sup>-A<sup>3</sup>-R<sup>2</sup> (I4)  
 R<sup>1</sup>-A<sup>1</sup>-Z<sup>1</sup>-A<sup>2</sup>-PheX<sub>2</sub>-A<sup>3</sup>-R<sup>2</sup> (I5)  
 R<sup>1</sup>-A<sup>1</sup>-Z<sup>1</sup>-A<sup>2</sup>-A<sup>3</sup>-PheX<sub>2</sub>-R<sup>2</sup> (I6)  
 R<sup>1</sup>-PheX-A<sup>2</sup>-Z<sup>2</sup>-A<sup>3</sup>-A<sup>3</sup>-R<sup>2</sup> (I7)  
 50 R<sup>1</sup>-A<sup>1</sup>-PheX-Z<sup>2</sup>-A<sup>3</sup>-A<sup>3</sup>-R<sup>2</sup> (I8)

55 In den voranstehenden Verbindungen der Teilformeln Iaa bis I8 bedeutet PheX<sub>2</sub> bevorzugt 2,3-Difluor-1,4-phenylen oder 2,3-Dichlor-1,4-phenylen. Die Gruppen A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> in den Verbindungen der Teilformeln Ica bis I8 bedeuten vorzugsweise trans-1,4-Cyclohexylen (Cyc), 1,4-Cyclohexylen (Che), 1,4-Phenylen (Phe), 1,4-Bicyclo[2.2.2]-octylen (Bco), 2- bzw. 3-Halogen-1,4-phenylen (PheX), Dioxan-2,5-diyli (Dio), Dithian-2,5-diyli (Dit) oder Pyrimidin-2,5-diyli (Pyr). Diejenigen der vorstehend genannten Formeln, die eine oder mehrere Gruppen CCN, Dio, Dit und/oder Pyr enthalten, umschließen jeweils die beiden möglichen 2,5(Dio, Dit, Pyr)-bzw. 1,4-(CCN)-Stellungsisomeren.

60 Besonders bevorzugt sind die folgenden kleinen Gruppen II bis XVI von Verbindungen in denen PheX<sub>2</sub> 2,3-Difluor-1,4-phenylen bzw. 2,3-Dichlor-1,4-phenylen bedeutet.

65 Alkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl Octyl, Nonyl oder Decyl; Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (=Methoxymethyl), 2-(=Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (=2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5-, oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

Alkoxy bedeutet vorzugsweise geradkettiges Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octyloxy, Nonyloxy oder Decyloxy.

Halogen bedeutet vorzugsweise Chlor oder Fluor besonders bevorzugt Fluor.

Alkyl-PheX <sub>2</sub> -Cyc-Alkyl (II)	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -Cyc-Alkoxy	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -Cyc-CO-O-Alkyl	5
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -Cyc-O-CO-Alkyl	
Halogen-PheX <sub>2</sub> -Cyc-Alkyl	
Nitril-PheX <sub>2</sub> -Cyc-Alkyl	
Halogen-PheX <sub>2</sub> -Cyc-CO-O-Alkyl	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -Cyc-Oxaalkyl	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -CCN-Alkyl	10
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -Che-Alkyl	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -Pyr-Alkyl (III)	
Halogen-PheX <sub>2</sub> -Pyr-Alkyl	
Nitril-PheX <sub>2</sub> -Pyr-Alkyl	15
Alkoxy-PheX <sub>2</sub> -Pyr-Alkyl	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -Cyc-Phe-Alkyl (IV)	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -Cyc-Phe-Alkoxy	
Halogen-PheX <sub>2</sub> -Cyc-Phe-Alkyl	20
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -Cyc-Phe-CO-O-Alkyl	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -Cyc-Phe-O-CO-Alkyl	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -Cyc-Phe-CN	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -Cyc-PheX-CN	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -Phe-Cyc-Alkyl	25
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -Cyc-Cyc-Alkyl	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -Cyc-Cyc-CN	
Halogen-PheX <sub>2</sub> -Cyc-Cyc-Alkyl	
Alkyl-Phe-PheX <sub>2</sub> -Cyc-Alkyl	
Alkyl-Phe-PheX <sub>2</sub> -Cyc-CO-O-Alkyl	30
Nitril-Phe-PheX <sub>2</sub> -Cyc-Alkyl	
Alkyl-PheX-PheX <sub>2</sub> -Cyc-Alkyl	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -Phe-Phe-Cyc-Alkyl (V)	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -Phe-Phe-Cyc-CN	35
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -Cyc-Phe-Cyc-Alkyl	
Halogen-PheX <sub>2</sub> -Cyc-Phe-Cyc-Alkyl	
Alkyl-Phe-Cyc-PheX <sub>2</sub> -Cyc-Alkyl	
Alkyl-PheX-Cyc-PheX <sub>2</sub> -Cyc-Alkyl	40
Nitril-PheX-Cyc-PheX <sub>2</sub> -Cyc-Alkyl	
Nitril-Phe-Cyc-PheX <sub>2</sub> -Cyc-CO-O-Alkyl	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -CO-O-Phe-Alkyl (VI)	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -CO-O-Phe-CN	45
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -CO-O-Phe-SF <sub>5</sub>	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -O-CO-Phe-Alkyl	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -O-CO-Phe-Alkoxy	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-Alkyl	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-CN	50
Halogen-PheX <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-Alkyl	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-Alkoxy	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-Alkyl	
Halogen-PheX <sub>2</sub> -O-CO-Phe-Alkyl	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -PheX-CN (VII)	55
Halogen-PheX <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -PheX-CN	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -CO-O-PheX-Alkyl	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -O-CO-PheX-Alkyl	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -CO-O-Cyc-Alkyl (VIII)	60
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -O-CO-Cyc-Alkyl	
Halogen-PheX <sub>2</sub> -O-CO-Cyc-Alkyl	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Cyc-Alkyl	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Dio-Alkyl	65
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -C≡C-Cyc-CN	
Alkyl-PheX <sub>2</sub> -CO-O-Phe-Phe-Alkyl (IX)	

Alkyl-PheX<sub>2</sub>-CO-O-Phe-Phe-Alkoxy  
 Alkyl-PheX<sub>2</sub>-O-CO-Phe-Phe-Alkyl  
 Alkyl-PheX<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Phe-Phe-Alkyl  
 Halogen-PheX<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Phe-Phe-Alkyl  
 5: Alkyl-PheX<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Phe-Phe-CN  
 Alkyl-PheX<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Phe-Phe-Halogen  
 Alkoxy-PheX<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Phe-Phe-Halogen  
 Alkoxy-PheX<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Phe-Phe-CN  
 Alkoxy-PheX<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Phe-Phe-Alkyl  
 10: Nitril-PheX<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Phe-Phe-Alkyl  
 Halogen-PheX<sub>2</sub>-O-CO-Phe-Phe-Alkyl  
 Nitril-PheX<sub>2</sub>-CO-O-Phe-Phe-Alkyl  
  
 Alkyl-PheX<sub>2</sub>-CO-O-Cyc-Phe-Alkyl (X)  
 15: Alkyl-PheX<sub>2</sub>-CO-O-Phe-Cyc-Alkyl  
 Halogen-PheX<sub>2</sub>-CO-O-Phe-Cyc-Alkyl  
 Halogen-PheX<sub>2</sub>-O-CO-Cyc-Phe-Alkyl  
 Alkyl-PheX<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Phe-Cyc-Alkyl  
 Alkyl-PheX<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Phe-Cyc-CN  
 20: Nitril-PheX<sub>2</sub>-CO-O-Phe-Cyc-Alkyl  
 Alkyl-PheX<sub>2</sub>-O-CO-Phe-Cyc-Alkyl  
 Alkyl-PheX<sub>2</sub>-O-CO-Cyc-Phe-Alkyl  
 Halogen-PheX<sub>2</sub>-O-CO-Cyc-Phe-Alkyl  
  
 25: Alkyl-PheX<sub>2</sub>-CO-O-Cyc-Alkyl (XI)  
 Alkyl-PheX<sub>2</sub>-O-CO-Cyc-Cyc-Alkyl  
 Halogen-PheX<sub>2</sub>-O-CO-Cyc-Cyc-Alkyl  
 Alkyl-PheX<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cyc-Cyc-Alkyl  
 Alkyl-PheX<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cyc-CCN-Alkyl  
 30: Alkyl-PheX<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Pyd-Phe-Alkoxy (XII)  
 Alkyl-PheX<sub>2</sub>-CO-O-Phe-Pyd-Alkyl  
  
 Alkyl-Phe-CO-O-PheX<sub>2</sub>-Phe-Alkyl (XIII)  
 35: Alkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-PheX<sub>2</sub>-Phe-Alkyl  
 Alkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-PheX<sub>2</sub>-Phe-Alkoxy  
 Alkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-PheX<sub>2</sub>-Phe-CN  
 Alkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-PheX<sub>2</sub>-Phe-Halogen  
 Alkoxy-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-PheX<sub>2</sub>-Phe-Halogen  
 40: Alkoxy-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-PheX<sub>2</sub>-Phe-CN  
 Alkoxy-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-PheX<sub>2</sub>-Phe-Alkyl  
 Nitril-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-PheX<sub>2</sub>-Phe-Alkyl  
 Halogen-Phe-CO-O-PheX<sub>2</sub>-Phe-Alkyl  
 Halogen-Phe-O-CO-PheX<sub>2</sub>-Phe-Alkyl  
 45: Alkyl-Cyc-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-PheX<sub>2</sub>-Phe-Alkyl  
 Alkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-PheX<sub>2</sub>-Cyc-Alkyl  
 Alkyl-Cyc-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-PheX<sub>2</sub>-Cyc-Alkyl  
  
 Alkyl-PheX<sub>2</sub>-Phe-CO-O-Phe-Halogen (XIV)  
 50: Alkyl-PheX<sub>2</sub>-Phe-CO-O-Phe-Alkyl  
 Alkyl-PheX<sub>2</sub>-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Phe-Alkyl  
 Alkyl-PheX<sub>2</sub>-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Phe-Halogen  
 Alkyl-PheX<sub>2</sub>-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Phe-CN  
 Alkyl-PheX<sub>2</sub>-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Phe-Alkoxy  
 55: Nitril-PheX<sub>2</sub>-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Phe-Alkoxy  
 Halogen-PheX<sub>2</sub>-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Phe-Alkoxy  
 Halogen-PheX<sub>2</sub>-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Phe-Alkyl  
 Nitril-PheX<sub>2</sub>-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Phe-Alkyl  
 Alkyl-PheX<sub>2</sub>-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cyc-Alkyl  
 60: Alkyl-PheX<sub>2</sub>-Cyc-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Phe-Alkyl  
 Alkyl-PheX<sub>2</sub>-Cyc-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cyc-Alkyl  
  
 Alkyl-PheX<sub>2</sub>-CO-O-Phe-CO-O-Phe-Alkyl (XV)  
 Halogen-PheX<sub>2</sub>-CO-O-Phe-CO-O-Phe-Alkyl  
 65: Halogen-PheX<sub>2</sub>-CO-O-Phe-O-CO-Phe-Alkyl  
 Alkyl-PheX<sub>2</sub>-CO-O-Phe-O-CO-Phe-Alkyl  
 Alkyl-Phe-CO-O-PheX<sub>2</sub>-O-CO-Phe-Alkyl  
 Halogen-Phe-CO-O-PheX<sub>2</sub>-O-CO-Phe-Alkyl

Alkyl-Phe-CO-O-PheX<sub>2</sub>-OCO-Cyc-Alkyl  
 Alkyl-Phe-CO-O-PheX<sub>2</sub>-OCO-Cyc-Alkyl  
 Halogen-PheX<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>-Cyc-Cyc-Alkyl  
 Halogen-PheX<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>-Cyc-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cyc-Alkyl

Alkoxy-PheX<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>-Cyc-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Phe-Alkyl  
 Alkoxy-PheX<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Phe-Alkyl  
 Alkoxy-PheX<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>-Phe-CO-O-Phe-Alkyl  
 Alkoxy-PheX<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>-Cyc-CO-O-Phe-Alkyl  
 Alkoxy-PheX<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>-Cyc-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cyc-Alkyl

Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden hergestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch *in situ* gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

Verbindungen der Formel I, worin eine der Gruppen A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> oder A<sup>3</sup> 2,3-Difluor-1,4-phenylen bedeuten, sind ausgehend von 1,2-Difluor-benzol zugänglich.

Dieses wird nach bekanntem Verfahren (z. B. A.M. Roe et al., J. Chem. Soc. Chem. Comm., 22, 582 (1965)) metalliert und mit dem entsprechenden Elektrophil umgesetzt. Mit dem so erhaltenen 1-substituierten 2,3-Difluorbenzol läßt sich diese Reaktionssequenz ein zweites Mal durchführen und man gelangt so zu den 1,4-disubstituierten 2,3-Difluorbenzol-Derivaten der Formel I. 1,2-Difluorbenzol bzw. 1-substituiertes 2,3-Difluorbenzol wird in einem inerten Lösungsmittel wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan, tert-Butylmethylether oder Dioxan, Kohlenwasserstoffen wie Hexan, Heptan, Cyclohexan, Benzol oder Toluol oder Gemischen dieser Lösungsmittel gegebenenfalls unter Zusatz eines Komplexierungsmittels wie Tetramethylendiamin oder Hexamethylphosphorsäuretriamid mit Phenyllithium, Lithiumtetramethylpiperidin, n-, sek- oder tert-Butyllithium bei Temperaturen von -100°C bis +50°C vorzugsweise -78°C bis 0°C umgesetzt.

Die Lithium-2,3-difluorphenyl-Verbindungen werden bei -100°C bis 0°C vorzugsweise bei -50°C mit den entsprechenden Elektrophilen umgesetzt. Geeignete Elektrophile sind Aldehyde, Ketone, Nitrile, Epoxide, Carbonsäure-Derivate wie Ester, Anhydride oder Halogenide, Halogenameisensäureester oder Kohlendioxid.

Zur Umsetzung mit aliphatischen oder aromatischen Halogen-Verbindungen werden die Lithium-2,3-difluorphenyl-Verbindungen transmetalliert und unter Übergangsmetallkatalyse gekoppelt. Besonders geeignet sind hierfür die Zink- (vgl. DE OS 36 32 410) oder die Titan-2,3-difluorphenyl-Verbindungen (vgl. DE OS 37 36 489).

Die Verbindungen der Formel I können hergestellt werden, indem man eine Verbindung, die sonst der Formel I entspricht, aber an Stelle von H-Atomen eine oder mehrere reduzierbare Gruppen und/oder C-C-Bindungen enthält, reduziert.

Als reduzierbare Gruppen kommen vorzugsweise Carbonylgruppen in Betracht, insbesondere Ketogruppen, ferner z. B. freie oder veresterte Hydroxygruppen oder aromatisch gebundene Halogenatome. Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Reduktion entsprechen der Formel I, können aber an Stelle eines Cyclohexanrings einen Cyclohexenring oder Cyclohexanonring und/oder an Stelle einer -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Gruppe eine -CH=CH-Gruppe und/oder an Stelle einer -CH<sub>2</sub>-Gruppe eine -CO-Gruppe und/oder an Stelle eines H-Atoms eine freie oder eine funktionell (z. B. in Form ihres p-Toluolsulfonats) abgewandelte OH-Gruppe enthalten.

Die Reduktion kann z. B. erfolgen durch katalytische Hydrierung bei Temperaturen zwischen etwa 0° und etwa 200° sowie Drucken zwischen etwa 1 und 200 bar in einem inerten Lösungsmittel, z. B. einem Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, einem Ether wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, einem Ester wie Ethylacetat, einer Carbonsäure wie Essigsäure oder einem Kohlenwasserstoff wie Cyclohexan. Als Katalysatoren eignen sich zweckmäßig Edelmetalle wie Pt oder Pd, die in Form von Oxiden (z. B. PtO<sub>2</sub>, PdO), auf einem Träger (z. B. Pd auf Kohle, Calciumcarbonat oder Strontiumcarbonat) oder in feinverteilter Form eingesetzt werden können.

Ketone können auch nach den Methoden von Clemmensen (mit Zink, amalgamiertem Zink oder Zinn und Salzsäure, zweckmäßig in wäßrig-alkoholischer Lösung oder in heterogener Phase mit Wasser/Toluol bei Temperaturen zwischen etwa 80 und 120°) oder Wolff-Kishner (mit Hydrazin, zweckmäßig in Gegenwart von Alkali wie KOH oder NaOH in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Diethylenglykol oder Triethylenglykol bei Temperaturen zwischen etwa 100 und 200°C) zu den entsprechenden Verbindungen der Formel I, die Alkylgruppen und/oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Brücken enthalten, reduziert werden.

Weiterhin sind Reduktionen mit komplexen Hydriden möglich. Beispielsweise können Arylsulfonyloxygruppen mit LiAlH<sub>4</sub> reduktiv entfernt werden, insbesondere p-Toluolsulfonyloxygruppen zu Methylgruppen reduziert werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Diethylether oder THF bei Temperaturen zwischen etwa 0 und 100°. Doppelbindungen können (auch in Gegenwart von CN-Gruppen) mit NaBH<sub>4</sub> oder Tributylzinnhydrid in Methanol hydriert werden.

Ester der Formel I können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) erhalten werden.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, z. B. auch gemischte Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1-4 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole bzw. Phenole kommen insbesondere die entsprechen-

den Metallalkoholate bzw. Phenolate, vorzugsweise eines Alkalimetalls wie Na oder K, in Betracht.

Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether wie Diethylether, Di-n-butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone wie Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide wie DMF oder Phosphorsäurehexamethyltriamid, Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan. Mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel können gleichzeitig vorteilhaft zum azeotropen Abdestillieren des bei der Veresterung gebildeten Wassers verwendet werden. Gelegentlich kann auch ein Überschuß einer organischen Base, z. B. Pyridin, Chinolin oder Triethylamin als Lösungsmittel für die Veresterung angewandt werden. Die Veresterung kann auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels, z. B. durch einfaches Erhitzen der Komponenten in Gegenwart von Natriumacetat, durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur liegt gewöhnlich zwischen  $-50^{\circ}\text{C}$  und  $+250^{\circ}$ , vorzugsweise zwischen  $-20^{\circ}$  und  $+80^{\circ}$ . Bei diesen Temperaturen sind die Veresterungsreaktionen in der Regel nach 15 Minuten bis 48 Stunden beendet.

Im einzelnen hängen die Reaktionsbedingungen für die Veresterung weitgehend von der Natur der verwendeten Ausgangsstoffe ab. So wird eine freie Carbonsäure mit einem freien Alkohol oder Phenol in der Regel in Gegenwart einer starken Säure, beispielsweise einer Mineralsäure wie Salzsäure oder Schwefelsäure, umgesetzt. Eine bevorzugte Reaktionsweise ist die Umsetzung eines Säureanhydrids oder insbesondere eines Säurechlorids mit einem Alkohol, vorzugsweise in einem basischen Milieu, wobei als Basen insbesondere Alkalimetallhydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate wie Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat, Alkalimetallacetate wie Natrium- oder Kaliumacetat, Erdalkalimetallhydroxide wie Calciumhydroxid oder organische Basen wie Triethylamin, Pyridin, Lutidin, Collidin oder Chinolin von Bedeutung sind. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Veresterung besteht darin, daß man den Alkohol bzw. das Phenol zunächst in das Natrium- oder Kaliumalkoholat bzw. -phenolat überführt, z. B. durch Behandlung mit ethanolischem Natron- oder Kalilauge, dieses isoliert und zusammen mit Natriumhydrogencarbonat oder Kaliumcarbonat unter Röhren in Aceton oder Diethylether suspendiert und diese Suspension mit einer Lösung des Säurechlorids oder Anhydrids in Diethylether, Aceton oder DMF versetzt, zweckmäßig bei Temperaturen zwischen etwa  $-25^{\circ}$  und  $+20^{\circ}$ .

Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I (worin  $\text{R}^1$  und/oder  $\text{R}^2$  CN bedeuten und/oder worin  $\text{A}^1$ ,  $\text{A}^2$  und/oder  $\text{A}^3$  durch mindestens eine CN-Gruppe substituiert ist) können entsprechende Säureamide, z. B. solche, in denen an Stelle des Restes  $X$  eine  $\text{CONH}_2$ -Gruppe steht, dehydratisiert werden. Die Amide sind z. B. aus entsprechenden Estern oder Säurehalogeniden durch Umsetzung mit Ammoniak erhältlich. Als wasserabspaltende Mittel eignen sich beispielsweise anorganische Säurechloride wie  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{COCl}_2$ , ferner  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{AlCl}_3$  (z. B. als Doppelverbindung mit  $\text{NaCl}$ ), aromatische Sulfonsäuren und Sulfonsäurehalogenide. Man kann dabei in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa  $0^{\circ}$  und  $150^{\circ}$  arbeiten; als Lösungsmittel kommen z. B. Basen wie Pyridin oder Triethylamin, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol oder Amide wie DMF in Betracht.

Zur Herstellung der vorstehend genannten Nitrile der Formel I kann man auch entsprechende Säurehalogenide, vorzugsweise die Chloride, mit Sulfamid umsetzen, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Tetramethylensulfon bei Temperaturen zwischen etwa  $80^{\circ}$  und  $150^{\circ}$ , vorzugsweise bei  $120^{\circ}$ . Nach üblicher Aufarbeitung kann man direkt die Nitrile isolieren.

Echter der Formel I (worin  $\text{R}^1$  und/oder  $\text{R}^2$  eine Alkoxygruppe bedeutet und/oder worin  $\text{Z}^1$  und/oder  $\text{Z}^2$  eine  $-\text{OCH}_2-$  oder eine  $-\text{CH}_2\text{O}-$ Gruppe ist) sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, vorzugsweise entsprechender Phenole, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z. B. durch Behandeln mit  $\text{NaH}$ ,  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat übergeführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkyhalogenid, -sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch einem Überschuß an wäßriger oder wäßrig-alkoholischer  $\text{NaOH}$  oder  $\text{KOH}$  bei Temperaturen zwischen etwa  $20^{\circ}$  und  $100^{\circ}$ .

Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I (worin  $\text{R}^1$  und/oder  $\text{R}^2$  CN bedeuten und/oder worin  $\text{A}^1$ ,  $\text{A}^2$  und/oder  $\text{A}^3$  durch mindestens eine CN-Gruppe substituiert ist) können auch entsprechende Chlor- oder Bromverbindungen der Formel I (worin  $\text{R}^1$  und/oder  $\text{R}^2$  Cl oder Br bedeuten und/oder worin  $\text{A}^1$ ,  $\text{A}^2$  und/oder  $\text{A}^3$  durch mindestens ein Cl- oder Br-Atom substituiert ist) mit einem Cyanid umgesetzt werden, zweckmäßig mit einem Metallcyanid wie  $\text{NaCN}$ ,  $\text{KCN}$  oder  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ , z. B. in Gegenwart von Pyridin in einem inerten Lösungsmittel wie DMF oder N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen zwischen  $20^{\circ}$  und  $200^{\circ}$ .

Verbindungen der Formel I, worin  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$  F, Cl, Br oder CN bedeuten, können auch aus den entsprechenden Diazoniumsalzen durch Austausch der Diazoniumgruppe gegen ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom oder gegen eine CN-Gruppe, z. B. nach den Methoden von Schiemann oder Sandmeyer, erhalten werden.

Die Diazoniumsalze sind z. B. herstellbar durch Nitrierung von Verbindungen, die der Formel I entsprechen, aber an Stelle der Reste  $\text{R}^1$  und/oder  $\text{R}^2$  ein (oder zwei) Wasserstoffatom(e) enthalten, Reduktion zu den entsprechenden Aminen und Diazotierung beispielsweise mit  $\text{NaNO}_2$  oder  $\text{KNO}_2$  in wäßriger Lösung bei Temperaturen zwischen etwa  $-10^{\circ}$  und  $+10^{\circ}$ .

Zum Austausch der Diazoniumgruppe gegen Fluor kann man in wasserfreier Flußsäure diazotieren und anschließend erwärmen, oder man setzt mit Tetrafluorborinsäure zu den Diazoniumtetrafluorboraten um, die anschließend thermisch zersetzt werden.

Ein Austausch gegen Cl, Br oder CN gelingt zweckmäßig durch Reaktion der wäßrigen Diazoniumsalzlösung mit  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  oder  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  nach der Methode von Sandmeyer.

Verbindungen der Formel I worin  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$   $\text{SF}_5$  bedeuten, können nach der DE-OS 37 21 268 hergestellt werden. Isothiocyanate der Formel I, worin  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$   $-\text{NCS}$  bedeutet, werden nach der DE-OS 37 11 510 hergestellt. Die Darstellung der Isonitrile der Formel I, worin  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$   $-\text{CN}$  bedeutet, erfolgt analog DE-OS

36 33 403.

Die Darstellung der Tolane und Alkin-Verbindungen ( $R^1$  und/oder  $R^2$  Alkylgruppe, worin eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen durch  $-C\equiv C-$  ersetzt sind, oder  $Z^1$  und/oder  $Z^2 = -C\equiv C-$ ) erfolgt z. B. durch Umsetzen der entsprechenden Halogenverbindung mit einem Acetylid in einem basischen Lösungsmittel unter Übergangsmetallkatalyse; bevorzugt können hier Palladium-Katalysatoren verwendet werden, insbesondere ein Gemisch aus Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid und Kupferjodid in Piperidin als Lösungsmittel.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäure-phenyl- oder cyclohexyl-ester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoësäure, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoësäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexene, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexylidioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylphenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:

R'-L-E-R" (1)

R'-L-COO-E-R" (2)

R'-L-OOC-E-R" (3)

R'-L-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-E-R" (4)

R'-L-C≡C-E-R" (5)

In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, worin Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, Cyc trans-1,4-Cyclohexen oder 1,4-Cyclohexenyl, Pyr Pyrimidin-2,5-dyl oder Pyridin-2,5-dyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-dyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-dyl, Pyridin-2,5-dyl oder 1,3-Dioxan-2,5-dyl bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

R' und R" bedeuten in den Verbindungen der Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R" voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl oder Alkenyl ist. In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bedeutet R"-CN, -CF<sub>3</sub>, F, Cl oder -NCS; R hat dabei die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a bis 5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl oder Alkenyl. Aber auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten in den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise neben Komponenten aus der Gruppe der Verbindungen 1a, 2a, 3a, 4a und 5a (Gruppe 1) auch Komponenten aus der Gruppe der Verbindungen 1b, 2b, 3b, 4b und 5b (Gruppe 2), deren Anteile vorzugsweise wie folgt sind:

Gruppe 1: 20 bis 90%, insbesondere 30 bis 90%,  
Gruppe 2: 10 bis 80%, insbesondere 10 bis 50%,

wobei die Summe der Anteile der erfindungsgemäßen Verbindungen und der Verbindungen aus den Gruppen 1 und 2 bis zu 100% ergeben.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40%, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30% an

erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40%, insbesondere 45 bis 90% an erfundungsgemäßen Verbindungen. Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfundungsgemäße Verbindungen.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanziegelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. mg. = Schmelzpunkt, cp. = Klärpunkt. Vor- und nachstehend bedeutende Prozentangaben Gewichtsprozent; alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. "Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt Wasser hinzu, extrahiert mit Methylchlorid, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Kristallisierung und/oder Chromatographie.

Es bedeuten ferner:

K: Kristallin-fester Zustand, S: smektische Phase (der Index kennzeichnet den Phasentyp), N: nematischer Zustand, Ch: cholesterische Phase, I: isotrope Phase. Die zwischen zwei Symbolen stehende Zahl gibt die Umwandlungstemperatur in Grad Celsius an.

#### Beispiel 1

25 Zu einem Gemisch von 10 mmol p-Pentylbenzoësäure, 2,3,4-Trifluorphenol (hergestellt aus 1,2,3-Trifluorbenzol hergestellt nach Lit.: A.M. Roe et al, Chem. Comm. 1965, 582, durch Metallierung mit n-Butyllithium bei  $-50^{\circ}\text{C}$  analog Beispiel 1 und anschließende Oxygenierung mit Luftsauerstoff), 1 mmol 4-Dimethylaminopyridin und 15,0 ml Toluol wird ein Gemisch aus 10 mmol Dicyclohexylcarbodiimid und 1,5 ml Toluol gegeben. Nach 4ständigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Gemisch mit 20 mg Oxalsäure versetzt und weitere 30 Minuten gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man p-Pentylbenzoësäure 2,3,4-trifluorphenylester.

#### Beispiel 2

35 Ein Gemisch von 10 mmol 1,2,3-Trifluorbenzol und 5 ml Tetrahydrofuran wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 12,5 ml einer 0,8 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan/Tetrahydrofuran (1 : 1) versetzt. Nach Erwärmen auf  $-50^{\circ}\text{C}$  wird die Reaktionsmischung 7 Stunden gerührt. Die nach Einleiten von getrocknetem, gasförmigem Kohlendioxid, Ansäuern und üblichem Aufarbeiten erhaltene Carbonsäure wird analog Beispiel 1 mit trans-4-Pentylcyclohexanol versetzt. Man erhält nach üblichem Aufarbeiten 2,3,4-Trifluorbenzoësäure trans-4-pentylcyclohexylester.

#### Beispiel 3

40 Ein Gemisch aus 10 mmol 1-(2,3,4-Trifluorphenyl)-4-propylcyclohex-1-en (hergestellt aus 2,3,4-Trifluorphenyllithium und 4-Propylcyclohexanon und anschließende Dehydratisierung mit p-Toluolsulfonsäure), 0,1 g Palladium/Aktivkohle (1%) und 15 ml Toluol wird bei Raumtemperatur bis zur Sättigung hydriert. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 15 ml Dimethylsulfoxid gelöst, mit 1,2 g Kalium tert.-butanolat versetzt und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ansäuern und üblichem Aufarbeiten erhält man trans-1-(2,3,4-Trifluorphenyl)-4-propylcyclohexan.

Analog werden hergestellt:

45 trans-1-(2,3,4-Trifluorphenyl)-4-ethylcyclohexan  
trans-1-(2,3,4-Trifluorphenyl)-4-butylcyclohexan  
trans-1-(2,3,4-Trifluorphenyl)-4-pentylcyclohexan  
trans-1-(2,3,4-Trifluorphenyl)-4-hexylcyclohexan

55 trans-1-(2,3,4-Trifluorphenyl)-4-heptylcyclohexan  
trans-1-(2,3,4-Trifluorphenyl)-4-octylcyclohexan

60 trans-1-(4-Propyl-2,3-difluorphenyl)-4-ethylcyclohexan  
trans-1-(4-Propyl-2,3-difluorphenyl)-4-propylcyclohexan  
trans-1-(4-Propyl-2,3-difluorphenyl)-4-butylcyclohexan  
trans-1-(4-Propyl-2,3-difluorphenyl)-4-pentylcyclohexan  
trans-1-(4-Propyl-2,3-difluorphenyl)-4-hexylcyclohexan  
trans-1-(4-Propyl-2,3-difluorphenyl)-4-heptylcyclohexan  
trans-1-(4-Propyl-2,3-difluorphenyl)-4-octylcyclohexan

65 trans-1-(4-Pentyl-2,3-difluorphenyl)-4-ethylcyclohexan  
trans-1-(4-Pentyl-2,3-difluorphenyl)-4-propylcyclohexan  
trans-1-(4-Pentyl-2,3-difluorphenyl)-4-butylcyclohexan

trans-1-(4-Pentyl-2,3-difluorphenyl)-4-pentylcyclohexan	5
trans-1-(4-Pentyl-2,3-difluorphenyl)-4-hexylcyclohexan	
trans-1-(4-Pentyl-2,3-difluorphenyl)-4-heptylcyclohexan	
trans-1-(4-Pentyl-2,3-difluorphenyl)-4-octylcyclohexan	
trans-1-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)-4-ethylcyclohexan	10
trans-1-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)-4-propylcyclohexan	
trans-1-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)-4-butylcyclohexan	
trans-1-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)-4-pentylcyclohexan	
trans-1-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)-4-hexylcyclohexan	
trans-1-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)-4-heptylcyclohexan	
trans-1-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)-4-octylcyclohexan	15
trans-1-(4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-4-ethylcyclohexan	
trans-1-(4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-4-propylcyclohexan	
trans-1-(4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-4-butylcyclohexan	
trans-1-(4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-4-pentylcyclohexan	
trans-1-(4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-4-hexylcyclohexan	
trans-1-(4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-4-heptylcyclohexan	
trans-1-(4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-4-octylcyclohexan	20
trans-trans-4'-(4-Pentyl-2,3-difluorphenyl)-4-ethylbicyclohexan	25
trans-trans-4'-(4-Pentyl-2,3-difluorphenyl)-4-propylbicyclohexan	
trans-trans-4'-(4-Pentyl-2,3-difluorphenyl)-4-butylbicyclohexan	
trans-trans-4'-(4-Pentyl-2,3-difluorphenyl)-4-pentylbicyclohexan	
trans-trans-4'-(4-Pentyl-2,3-difluorphenyl)-4-hexylbicyclohexan	
trans-trans-4'-(4-Pentyl-2,3-difluorphenyl)-4-heptylbicyclohexan	
trans-trans-4'-(4-Pentyl-2,3-difluorphenyl)-4-octylbicyclohexan	
trans-trans-4'-(2,3-difluorphenyl)-4-ethylbicyclohexan	30
trans-trans-4'-(2,3-difluorphenyl)-4-propylbicyclohexan, K 41° S <sub>B</sub> 81° N 96,4° I	
trans-trans-4'-(2,3-difluorphenyl)-4-butylbicyclohexan	
trans-trans-4'-(2,3-difluorphenyl)-4-pentylbicyclohexan	
trans-trans-4'-(2,3-difluorphenyl)-4-hexylbicyclohexan	
trans-trans-4'-(2,3-difluorphenyl)-4-heptylbicyclohexan	
trans-trans-4'-(2,3-difluorphenyl)-4-octylbicyclohexan	35

## Beispiel 4

## a) 4-Ethoxy-2,3-difluorbenzaldehyd

40

Ein Gemisch aus 0,2 mol 2,3-Difluorphenetol, 0,2 mol Tetramethylmethylenediamin und 400 ml Tetrahydrofuran wird bei -78°C mit 125 ml einer Lösung von 0,2 mol n-Butyllithium in Hexan versetzt und 2 Stunden bei -60°C gerührt. Zu diesem Gemisch tropft man ein Gemisch von 0,2 mol N-Formylpiperidin und 20 ml Tetrahydrofuran. Nach Aufwärmen auf -20°C und üblichem Aufarbeiten erhält man den Aldehyd als farblosen Feststoff, mp. 70°C.

45

## b) 4-Ethoxy-2,3-difluorbenzonitril

50

Zu einem Gemisch von 0,1 mol 4-Ethoxy-2,3-difluorbenzaldehyd und 100 ml Wasser wird bei 30°C ein Gemisch von 0,12 mol Hydroxylamin-O-sulfonsäure und 50 ml Wasser gegeben und 1 Stunde gerührt. Nach 2stündigem Erwärmen auf 65°C und üblichem Aufarbeiten erhält man das Nitril als farblosen Feststoff, mp. 45°C.

## c) 2,3-Difluor-4-cyanophenol

55

Ein Gemisch von 0,1 mol 4-Ethoxy-2,3-difluorbenzonitril, 0,12 mol Aluminiumchlorid und 150 ml Toluol wird 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach üblichem Aufarbeiten erhält man das Phenol als farblosen Feststoff, mp. 145°C.

## Beispiel 5

60

Zu einem Gemisch aus 0,1 mol p-Pentylbenzoësäure, 0,1 mol 2,3-Difluor-4-cyanophenol (hergestellt nach Beispiel 8), 1,5 g 4-N,N-Dimethylaminopyridin und 200 ml Toluol wird ein Gemisch aus 0,11 mol Dicyclohexylcarbodiimid und 20 ml Toluol gegeben. Nach 4stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Gemisch mit 0,4 g Oxalsäure versetzt und noch 30 Minuten weitergerührt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 4-(4-Pentylbenzoyloxy)-2,3-difluorbenzonitril, mp. 33°C.

65

Analog werden hergestellt:

4-(4-Ethylbenzoyloxy)-2,3-difluorbenzonitril  
 4-(4-Propylbenzoyloxy)-2,3-difluorbenzonitril  
 4-(4-Butylbenzoyloxy)-2,3-difluorbenzonitril  
 4-(4-Hexylbenzoyloxy)-2,3-difluorbenzonitril  
 5 4-(4-Heptylbenzoyloxy)-2,3-difluorbenzonitril  
 4-(4-Octylbenzoyloxy)-2,3-difluorbenzonitril  
 10 4-(4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-benzoyloxy)-2,3-difluorbenzonitril  
 4-(4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-benzoyloxy)-2,3-difluorbenzonitril, K 98° N 105,9° I  
 15 4-(4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-benzoyloxy)-2,3-difluorbenzonitril  
 4-(4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-benzoyloxy)-2,3-difluorbenzonitril  
 4-(4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-benzoyloxy)-2,3-difluorbenzonitril  
 4-(4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-benzoyloxy)-2,3-difluorbenzonitril  
 4-(4-(trans-4-Octylcyclohexyl)-benzoyloxy)-2,3-difluorbenzonitril

## Beispiel 6

20 Ein Gemisch aus 0,1 mol trans-4-Octylcyclohexancarbonsäurechlorid (hergestellt aus der Carbonsäure mit Oxalychlorid in Toluol) und 75 ml Dichlormethan wird zu einem Gemisch aus 0,1 mol 2,3-Difluor-4-cyanophenol (hergestellt nach Beispiel 4), 0,12 mol Pyridin, 10 mmol 4-N,N-Dimethylaminopyridin und 250 ml Dichlormethan gegeben. Nach 10ständigem Rühren bei Raumtemperatur wird mit verdünnter Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 4-(trans-4-Octylcyclohexancarbonyloxy)-2,3-difluorbenzonitril.

## Beispiel 7

## a) 1-(4-Pentylcyclohex-1-enyl)-2,3-difluorbenzol

30 Zu einem Gemisch von 0,5 mol 1,2-Difluorbenzol, 1000 ml Tetrahydrofuran und 0,5 mol Tetramethylethylendiamin wird bei -78°C eine Lösung von 0,525 ml n-Butyllithium in 320 ml Hexan gegeben. Nach 3-stündigem Rühren bei -60°C tropft man 0,525 mol 4-Pentylcyclohexanon gelöst in 100 ml Tetrahydrofuran hinzu und lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Der nach Neutralisation erhaltene Alkohol wird ohne Reinigung in 250 ml Toluol gelöst und mit 2 g p-Toluolsulfonsäure 3 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 1-(4-Pentylcyclohex-1-enyl)-2,3-difluorbenzol mit einem Siedepunkt von 123°C/0,5 torr.

## b) 4-(4-Pentylcyclohex-1-enyl)-2,3-difluorbenzaldehyd

40 0,1 mol 4-(4-Pentylcyclohex-1-enyl)-2,3-difluorphenyllithium (hergestellt aus dem Benzol mit n-Butyllithium in Tetrahydrofuran/Tetramethylethylendiamin analog Beispiel 11a)) werden bei -70°C mit 0,12 mol N-Formylpiperidin in 20 ml Tetrahydrofuran versetzt und in 1 Stunde auf -20°C erwärmt. Nach Ansäuern und üblichem Aufarbeiten erhält man den Aldehyd:

## c) 4-(4-Pentylcyclohex-1-enyl)-2,3-difluorbenzonitril

45 Ein Gemisch von 0,1 mol des Aldehyds und 100 ml Wasser wird bei 30°C mit einem Gemisch aus 0,12 mol Hydroxylamin-O-Sulfonsäure und 50 ml Wasser versetzt. Nach 1-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird 2 Stunden auf 65°C erwärmt. Nach Abkühlen und üblichem Aufarbeiten erhält man das Nitril als weißen Feststoff.

## d) Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (DDQ)

Ein Gemisch aus 0,1 mol des Cyclohexen-Derivats aus Beispiel 11c) und 200 ml Toluol wird mit 0,2 mol DDQ versetzt und 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen und üblichem Aufarbeiten erhält man 4-Pentyl-4'-cyano-2',3'-difluorbiphenyl.

55 Analog werden hergestellt:

4-Ethyl-4'-cyano-2',3'-difluorbiphenyl  
 4-Propyl-4'-cyano-2',3'-difluorbiphenyl  
 60 4-Butyl-4'-cyano-2',3'-difluorbiphenyl  
 4-Hexyl-4'-cyano-2',3'-difluorbiphenyl  
 4-Heptyl-4'-cyano-2',3'-difluorbiphenyl  
 4-Octyl-4'-cyano-2',3'-difluorbiphenyl  
 65 4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-4'-cyano-2',3'-difluorbiphenyl  
 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-4'-cyano-2',3'-difluorbiphenyl  
 4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-4'-cyano-2',3'-difluorbiphenyl  
 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-cyano-2',3'-difluorbiphenyl, K 84° N 168° I

4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-4'-cyano-2',3'-difluorbiphenyl  
 4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-4'-cyano-2',3'-difluorbiphenyl  
 4-(trans-4-Octylcyclohexyl)-4'-cyano-2',3'-difluorbiphenyl

## Beispiel 8

Zu einem Gemisch von 0,25 mol 1,2-Difluorbenzol, 0,20 mol Kalium-tert.-butanolat und 200 ml Tetrahydrofuran wird bei  $-100^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von 0,21 mol n-Butyllithium in 130 ml Hexan gegeben. Nach 10-minütigem Rühren wird das Gemisch bei  $-90^{\circ}\text{C}$  mit einem Gemisch aus 0,2 mol 2-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-ethyljodid, 0,2 mol Dimethylaminopropylamin und 50 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach 1-stündigem Rühren bei  $-40^{\circ}\text{C}$  und üblichem Aufarbeiten erhält man das Ethan-Derivat mit einem Siedepunkt von  $135^{\circ}\text{C}/0,5$  torr neben wenig 1,4-Di-(2-trans-4-Pentylcyclohexyl)-ethyl)-2,3-difluorbenzol als Nebenprodukt mit K  $64^{\circ}\text{C}$  N  $106,7^{\circ}\text{I}$ .

## b) 4-(2-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-ethyl)-2,3-difluorbenzonitril.

0,1 mol des Ethanderivats werden nach Beispiel 11a) deprotoniert, nach Beispiel 11b) formyliert und nach Beispiel 11c) mit 0,12 mol Hydroxylamin-O-Sulfonsäure umgesetzt. Nach üblichem Aufarbeiten erhält man das Nitril als farblosen Feststoff, K  $13^{\circ}\text{N}$   $28,5^{\circ}\text{I}$ .

## Beispiel 9

0,1 mol 2,3-Difluor-4-ethoxyphenol (herstellbar aus 2,3-Difluorphenol durch Alkylierung mit Diethylsulfat/Kaliumcarbonat in Dimethylformamid, Lithierung bei  $-70$  bis  $-80^{\circ}\text{C}$ , Umsetzung mit N-Methylpiperidin und Oxidation des Aldehyds nach Baeyer-Villiger mit Perameisensäure) und 0,1 mol Pyridin werden in 100 ml Toluol gelöst. Bei  $80^{\circ}\text{C}$  tropft man 0,1 mol trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäurechlorid zu und röhrt 3 Stunden nach. Das ausgefallene Pyridinhydrochlorid wird abgesaugt, das Toluol abdestilliert und das zurückbleibende (2,3-Difluor-4-ethoxyphenyl)-trans-4-pentylcyclohexanoat durch Kristallisation aus Ethanol gereinigt, K  $48^{\circ}\text{N}$   $62,5^{\circ}\text{I}$ .

Analog werden hergestellt:

(2,3-Difluor-4-ethoxyphenyl)-trans-4-propylcyclohexanoat, K  $50^{\circ}\text{N}$   $52^{\circ}\text{I}$   
 (2,3-Difluor-4-propoxyphenyl)-trans-4-propylcyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-butoxyphenyl)-trans-4-propylcyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-pentyloxyphenyl)-trans-4-propylcyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-hexyloxyphenyl)-trans-4-propylcyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-heptyloxyphenyl)-trans-4-propylcyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-octyloxyphenyl)-trans-4-propylcyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-propoxyphenyl)-trans-4-pentylcyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-butoxyphenyl)-trans-4-pentylcyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-pentyloxyphenyl)-trans-4-pentylcyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-hexyloxyphenyl)-trans-4-pentylcyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-heptyloxyphenyl)-trans-4-pentylcyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-octyloxyphenyl)-trans-4-pentylcyclohexanoat

## Beispiel 10

Analog Beispiel 9 erhält man aus demselben Phenol durch Umsetzung mit 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-cyclohexancarbonsäurechlorid (2,3-Difluor-4-ethoxyphenyl)-trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexanoat, K  $69,3^{\circ}\text{S}$  C  $146,9^{\circ}\text{S}$  A  $152,7^{\circ}\text{N}$   $156^{\circ}\text{I}$ .

Analog werden hergestellt:

(2,3-Difluor-4-propoxyphenyl)-trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-butoxyphenyl)-trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-pentyloxyphenyl)-trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-hexyloxyphenyl)-trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-heptyloxyphenyl)-trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-octyloxyphenyl)-trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-ethylphenyl)-trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-propylphenyl)-trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-butylphenyl)-trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexanoat, K  $50^{\circ}\text{S}$  B  $98^{\circ}\text{S}$  A  $115^{\circ}\text{N}$   $178,7^{\circ}\text{I}$   
 (2,3-Difluor-4-hexylphenyl)-trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-heptylphenyl)-trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-octylphenyl)-trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexanoat

(2,3-Difluor-4-ethoxyphenyl)-trans-4-butylcyclohexanoat, K 49° N (48,2°) I  
 (2,3-Difluor-4-octyloxyphenyl)-trans-4-pentylcyclohexanoat, K 59° S<sub>A</sub> (55°) I  
 (2,3-Difluor-4-octyloxyphenyl)-trans-4-(heptylcyclohexanoat, K 53° N 65,7° I

5 (2,3-Difluor-4-ethoxyphenyl)-trans-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-cyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-ethoxyphenyl)-trans-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-ethoxyphenyl)-trans-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-cyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-ethoxyphenyl)-trans-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-cyclohexanoat  
 (2,3-Difluor-4-ethoxyphenyl)-trans-4-(trans-4-octylcyclohexyl)-cyclohexanoat

10 Beispiel 11

0,1 mol 4-Hexyloxybenzoësäure, 0,01 mol Dimethylaminopyridin und 0,1 mol 2,3-Difluor-4-octyloxyphenol (herstellbar aus 2,3-Difluoroctyloxybenzol durch Lithiierung bei -70 bis -80° und Zutropfen einer aus 0,12 mol t-Butylhydroperoxid und 0,12 mol Butyllithium bereiteten Lösung von Lithium-t-butylperoxid in Ether) werden in 150 ml Dichlormethan vorgelegt, bei 10° unter Röhren eine Lösung von 0,1 mol Dicyclohexylcarbodiimid in 30 ml Dichlormethan zugetropft und anschließend 15 Stunden bei Raumtemperatur nachgeführt. Man filtriert über Kieselgel ab, verdampft das Lösungsmittel und erhält als Rückstand (2,3-Difluor-4-octyloxyphenyl)-4-hexyloxybenzoat.

20 Analog werden hergestellt:

(2,3-Difluor-4-octyloxyphenyl)-p-(4-heptyloxy-3-fluorphenyl)-benzoat, K 69,3° S<sub>C</sub> 146,9° S<sub>A</sub> 152,7° N 156° I  
 (2,3-Difluor-4-octyloxyphenyl)-p-(4-octyloxy-3-fluorphenyl)-benzoat  
 25 (2,3-Difluor-4-octyloxyphenyl)-p-(4-nonyloxy-3-fluorphenyl)-benzoat, K 71,7° S<sub>C</sub> 146° S<sub>A</sub> 149,8° N 150,2° I  
 (2,3-Difluor-4-octyloxyphenyl)-p-(4-decyloxy-3-fluorphenyl)-benzoat

30 (2,3-Difluor-4-nonyloxyphenyl)-p-(4-heptyloxy-3-fluorphenyl)-benzoat  
 (2,3-Difluor-4-nonyloxyphenyl)-p-(4-octyloxy-3-fluorphenyl)-benzoat  
 (2,3-Difluor-4-nonyloxyphenyl)-p-(4-nonyloxy-3-fluorphenyl)-benzoat  
 (2,3-Difluor-4-nonyloxyphenyl)-p-(4-decyloxy-3-fluorphenyl)-benzoat

35 (2,3-Difluor-4-decyloxyphenyl)-p-(4-heptyloxy-3-fluorphenyl)-benzoat  
 (2,3-Difluor-4-decyloxyphenyl)-p-(4-octyloxy-3-fluorphenyl)-benzoat  
 (2,3-Difluor-4-decyloxyphenyl)-p-(4-nonyloxy-3-fluorphenyl)-benzoat  
 (2,3-Difluor-4-decyloxyphenyl)-p-(4-decyloxy-3-fluorphenyl)-benzoat

40 (4-Heptyloxy-2,3-difluorphenyl)-p-hexylbenzoat  
 (4-Heptyloxy-2,3-difluorphenyl)-p-heptylbenzoat  
 (4-Heptyloxy-2,3-difluorphenyl)-p-octylbenzoat, mp. 43,5°  
 (4-Heptyloxy-2,3-difluorphenyl)-p-nonylbenzoat  
 (4-Heptyloxy-2,3-difluorphenyl)-p-decylbenzoat  
 (4-Heptyloxy-2,3-difluorphenyl)-p-hexyloxybenzoat  
 (4-Heptyloxy-2,3-difluorphenyl)-p-heptyloxybenzoat  
 45 (4-Heptyloxy-2,3-difluorphenyl)-p-octyloxybenzoat, K 53° (S<sub>C</sub> 39°) N 57° I

(2,3-Difluor-4-heptyloxyphenyl)-p-(4-hexyl-3fluorphenyl)-benzoat  
 (2,3-Difluor-4-heptyloxyphenyl)-p-(4-heptyl-3fluorphenyl)-benzoat  
 (2,3-Difluor-4-heptyloxyphenyl)-p-(4-octyl-3fluorphenyl)-benzoat, K 60° S<sub>C</sub> 150° S<sub>A</sub> 155° N 157° I

50 (2,3-Difluor-4-heptyloxyphenyl)-p-(4-hexylphenyl)-benzoat  
 (2,3-Difluor-4-heptyloxyphenyl)-p-(4-heptylphenyl)-benzoat  
 (2,3-Difluor-4-heptyloxyphenyl)-p-(4-octylphenyl)-benzoat, K 86° S<sub>C</sub> 125° S<sub>A</sub> 131° N 145° I

55 (2,3-Difluor-4-heptyloxyphenyl)-p-(4-hexyloxphenyl)-benzoat  
 (2,3-Difluor-4-heptyloxyphenyl)-p-(4-heptyloxyphenyl)-benzoat  
 (2,3-Difluor-4-heptyloxyphenyl)-p-(4-octyloxphenyl)-benzoat, K 94° S<sub>C</sub> 157° S<sub>A</sub> 166° N 174° I

60 (4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-p-hexylbenzoat,  
 (4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-p-heptylbenzoat,  
 (4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-p-octylbenzoat,  
 (4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-p-nonylbenzoat,  
 (4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-p-hexyloxybenzoat,  
 (4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-p-heptyloxybenzoat,  
 65 (4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-p-octyloxybenzoat, K 51° S<sub>C</sub> (39°) N 59,8° I  
 (4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-p-nonyloxybenzoat, K 53,6° S<sub>C</sub> (49°) N 59,3° I  
 (4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-trans-4-pentylcyclohexylcarboxylat; K 30° N 60° I  
 (4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-trans,trans-4'-pentylbicyclohexyl-4'-ylcarboxylat, K 58° S<sub>C</sub> (38°) S<sub>A</sub> 167° N 182,5°

I

(4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-benzoat, K 62° Sc 63° SA 100° N 152,2° I

(4-Heptyloxy-2,3-difluorphenyl)-p-octyloxybenzoat, K 53° N 57° I  
(4-Heptyloxy-2,3-difluorphenyl)-p-octylbenzoat, K 43° I

5

## Beispiel 12

0,1 mol 2,3-Difluor-4-butoxyphenol, 0,11 mol trans-4-Pentylcyclohexylmethyrbromid und 0,11 mol Kaliumcarbonat werden in 100 ml Dimethylformamid (DMF) 16 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen saugt man die anorganischen Salze ab, engt das Filtrat ein und versetzt mit Wasser. Durch Extraktion mit Dichlormethan wird 1-Butoxy-2,3-difluor-4-(trans-4-pentylcyclohexylmethoxy)benzol erhalten.

10

Analog werden hergestellt:

1-Ethoxy-2,3-difluor-4-(trans-4-pentylcyclohexylmethoxy)-benzol, K 38° I  
 1-Propoxy-2,3-difluor-4-(trans-4-pentylcyclohexylmethoxy)-benzol  
 1-Pentyloxy-2,3-difluor-4-(trans-4-pentylcyclohexylmethoxy)-benzol  
 1-Hexyloxy-2,3-difluor-4-(trans-4-pentylcyclohexylmethoxy)-benzol  
 1-Heptyloxy-2,3-difluor-4-(trans-4-pentylcyclohexylmethoxy)-benzol  
 1-Octyloxy-2,3-difluor-4-(trans-4-pentylcyclohexylmethoxy)-benzol  
 1-Ethyl-2,3-difluor-4-(trans-4-pentylcyclohexylmethoxy)-benzol  
 1-Propyl-2,3-difluor-4-(trans-4-pentylcyclohexylmethoxy)-benzol  
 1-Butyl-2,3-difluor-4-(trans-4-pentylcyclohexylmethoxy)-benzol  
 1-Pentyl-2,3-difluor-4-(trans-4-pentylcyclohexylmethoxy)-benzol  
 1-Hexyl-2,3-difluor-4-(trans-4-pentylcyclohexylmethoxy)-benzol  
 1-Heptyl-2,3-difluor-4-(trans-4-pentylcyclohexylmethoxy)-benzol  
 1-Octyl-2,3-difluor-4-(trans-4-pentylcyclohexylmethoxy)-benzol  
 1-Ethyl-2,3-difluor-4-(trans,trans-4'-propylbicyclohexyl-4-ylmethoxy)-benzol  
 1-Propyl-2,3-difluor-4-(trans,trans-4'-propylbicyclohexyl-4-ylmethoxy)-benzol  
 1-Butyl-2,3-difluor-4-(trans,trans-4'-propylbicyclohexyl-4-ylmethoxy)-benzol  
 1-Pentyl-2,3-difluor-4-(trans,trans-4'-propylbicyclohexyl-4-ylmethoxy)-benzol, K 36° SA 66° N 117,1° I  
 1-Hexyl-2,3-difluor-4-(trans,trans-4'-propylbicyclohexyl-4-ylmethoxy)-benzol  
 1-Heptyl-2,3-difluor-4-(trans,trans-4'-propylbicyclohexyl-4-ylmethoxy)-benzol  
 1-Octyl-2,3-difluor-4-(trans,trans-4'-propylbicyclohexyl-4-ylmethoxy)-benzol  
 1,2,3-Trifluor-4-(trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexylmethoxy)-benzol, K 68° N 105,2° I  
 1,2,3-Trifluor-4-(trans-4-(trans-4-ethylcyclohexyl)-cyclohexylmethoxy)-benzol  
 1,2,3-Trifluor-4-(trans-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-cyclohexylmethoxy)-benzol  
 1,2,3-Trifluor-4-(trans-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexylmethoxy)-benzol, K 81° N 111,5° I  
 1,2,3-Trifluor-4-(trans-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-cyclohexylmethoxy)-benzol  
 1,2,3-Trifluor-4-(trans-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-cyclohexylmethoxy)-benzol  
 1,2,3-Trifluor-4-(trans-4-(trans-4-octylcyclohexyl)-cyclohexylmethoxy)-benzol

15

20

25

30

35

40

45

50

## Beispiel 13

0,05 mol 2,3-Difluorhydrochinon und 0,1 mol Pyridin werden in 100 ml Toluol gelöst. Bei 80° tropft man 0,1 mol trans-4-Butylcyclohexancarbonsäurechlorid zu und röhrt 3 Stunden nach. Die übliche Aufarbeitung ergibt 2,3-Difluor-1,4-bis-(trans-4-butylcyclohexanoyloxy)-benzol.

Analog werden hergestellt:

2,3-Difluor-1,4-bis-(trans-4-ethylcyclohexanoyloxy)-benzol  
 2,3-Difluor-1,4-bis-(trans-4-propylcyclohexanoyloxy)-benzol  
 2,3-Difluor-1,4-bis-(trans-4-pentylcyclohexanoyloxy)-benzol, K 87° N 208° I  
 2,3-Difluor-1,4-bis-(trans-4-hexylcyclohexanoyloxy)-benzol  
 2,3-Difluor-1,4-bis-(trans-4-heptylcyclohexanoyloxy)-benzol  
 2,3-Difluor-1,4-bis-(trans-4-octylcyclohexanoyloxy)-benzol, K 80° Sc 123° N 177° I

55

60

## Beispiel 14

0,1 mol 2,3-Difluor-4-ethoxybenzoësäure (herstellbar aus 2,3-Difluorphenol durch Alkylierung mit Diethylsulfat/Kaliumcarbonat in Dimethylformamid, Metallierung des 2,3-Difluorphenetols in 4-Stellung mit Butyllithium/Tetramethylethylendiamin in Tetrahydrofuran bei -70 bis -80° und Umsetzung mit fester Kohlensäure), 0,01 mol 4-Dimethylaminopyridin und 0,1 mol 2-Pentyl-5-hydroxypyridin werden in 150 ml Dichlormethan vorlegt, bei 10° unter Röhren eine Lösung von 0,1 mol Dicyclohexylcarbodiimid in 30 ml Dichlormethan zuge tropft und anschließend 15 Stunden bei Raumtemperatur nachgeführt. Man saugt über Kieselgel ab und erhält

65

nach üblicher Aufarbeitung 5-(2-Pentylpyridyl)-2,3-difluor-4-ethoxybenzoat.

Analog werden hergestellt:

5 2-(5-Octylpyridyl)-2,3-difluor-4-heptyloxybenzoat  
 2-(5-Nonylpyrimidyl)-2,3-difluor-4-nonyloxybenzoat  
 2-(5-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-ethyl)-pyrimidyl)-2,3-difluor-4-octyloxybenzoat, K 73° Sc 115° N 134° I

Beispiel 15

10 Durch Lithiierung von o-Difluorbenzol bei -70 bis -80° und Umsetzung mit Propionaldehyd, Dehydratisierung des entstandenen sekundären Alkohols und anschließende Hydrierung der Doppelbindung erhält man 2,3-Difluorpropylbenzol. Erneute Metallierung und Umsetzung mit Trockeneis ergibt 2,3-Difluor-4-propylbenzoësäure. Aus dieser Säure erhält man analog Beispiel 1 durch Veresterung mit 2-(4-Hydroxyphenyl)-5-heptylpyrimidin und Dicyclohexylcarbodiimid [4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-phenyl]-2,3-difluor-4-propylbenzoat, K 69° N 138° I

Analog werden hergestellt:

20 [4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-phenyl]-2,3-difluor-4-octyloxybenzoat

Beispiel 16

25 0,1 mol 2,3-Difluor-4-ethoxybenzoësäure (herstellbar aus 2,3-Difluorphenol durch Alkylierung mit Diethylsulfat/Kaliumcarbonat in Dimethylformamid, Metallierung des 2,3-Difluorphenetols in 4-Stellung mit Butyllithium/Tetramethylethylenediamin in Tetrahydrofuran bei -70 bis -80° und Umsetzung mit fester Kohlensäure), 0,01 mol 4-Dimethylaminopyridin und 0,1 mol 4-Hydroxy-4'-pentylbiphenyl werden in 150 ml Dichlormethan vorgelegt, bei 10° unter Rühren eine Lösung von 0,1 mol Dicyclohexylcarbodiimid in 30 ml Dichlormethan zugetropft und anschließend 15 Stunden bei Raumtemperatur nachgeführt. Man saugt über Kieselgel ab, verdampft das Lösungsmittel und erhält als Rückstand 4-(4'-Pentylbiphenylyl)-2,3-difluor-4-ethoxybenzoat, das durch Kristallisation gereinigt wird, K 94°, N 206,6° I.

Analog werden hergestellt:

35 (trans-4-Hexylcyclohexyl)-2,3-difluor-4-(2-(trans-4-pentylcyclohexyl)-ethyl)-benzoat, K 49° SA 55° N 118° I  
 (4-Pentylphenyl)-2,3-difluor-4-(2-(trans-4-pentylcyclohexyl)-ethyl)-benzoat, K 45° SA 92° N 130,3 I  
 (4-Propylphenyl)-2,3-difluor-4-(4-pentylcyclohex-1-enyl)-benzoat, K 31° SA 63° N 150,8° I

Beispiel 17

40 Analog Beispiel 16 wird durch Umsetzung von 2,3-Difluor-4-ethoxybenzoësäure mit 4-Pentylphenol (4-Pentylphenyl)-2,3-difluor-4-ethoxybenzoat erhalten, K 61° N (50,7°) I.

Analog werden hergestellt:

45 (p-Octylphenyl)-4-octyloxy-2,3-difluorbenzoat, K 37 Sc N 57,1 I  
 (4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-phenyl)-4-octyloxy-2,3-difluorbenzoat, K 58 Sc 96 N 160,8 I  
 (trans,trans-4'-Pentylbicyclohex-4-yl)-4-octyloxy-2,3-difluorbenzoat, K 90 Sc 98 N 170,3 I  
 (4-(trans-4'-Ethylcyclohexyl)-phenyl)-4-propyl-2,3-difluorbenzoat, K 70 N 134,9 I  
 50 (trans,trans-4'-Propylbicyclohexyl-4-yl)-4-propyl-2,3-difluorbenzoat, K 64 N 165,2 I  
 (4'-Pentylbiphenyl-4-yl)-4-propyl-2,3-difluorbenzoat, K 74 Sc 86 N 160,1 I  
 (trans-4-Propylcyclohexyl)-4-ethoxy-2,3-difluorbenzoat, K 93 N (48) I

Beispiel 18

55 Analog erhält man [4-(2,3-Difluor-4'-propylbiphenyl)-]-2,3-difluor-4-pentylbenzoat. Das dafür erforderliche 4-Hydroxy-2,3-difluor-4'-propylbiphenyl wird wie folgt hergestellt:  
 Durch Lithierung von o-Difluorbenzol bei -70° bis -80°, Umsetzung mit 4-Propylcyclohexanon, Dehydratisierung des tert. Alkohols und anschließende Aromatisierung des Cyclohexenringes erhält man 2,3-Difluor-4'-propylbiphenyl. Erneute Metallierung und Umsetzung mit N-Formylpiperidin ergibt den 2,3-Difluor-4'-propylbiphenyl-4-carbaldehyd. Der Aldehyd wird mit 3-Chlorperbenzoësäure in Methylchlorid nach Baeyer-Villiger zum Formiat oxidiert das anschließend alkalisch zum gewünschten Phenol verseift wird.

Beispiel 19

65 Durch Lithiierung von o-Difluorbenzol bei -70 bis -80°, Umsetzung mit Octanal, Dehydratisierung und Hydrierung erhält man 2,3-Difluoroctylbenzol. Erneute Metallierung und Umsetzung mit N-Formylpiperidin zum Aldehyd; dessen Oxidation nach Bayer-Villiger zum Formiat und anschließende Hydrolyse ergibt 4-Octyl-

## 2,3-difluorphenol.

0,1 mol des Phenols und 0,1 mol Pyridin werden in 100 ml Toluol gelöst. Bei 80° tropft man 0,1 mol 4-Hexyloxybenzoylchlorid, gelöst in 50 ml Toluol, hinzu und röhrt 3 Stunden nach. Das ausgefallene Pyridinhydrochlorid wird abgesaugt, das Toluol abdestilliert und das zurückbleibende (2,3-Difluor-4-octylphenyl)-4-hexyloxybenzoat durch Kristallisation gereinigt.

5

Analog werden hergestellt:

(2,3-Difluor-4-octylphenyl)-4-octyloxybenzoat	10
(2,3-Difluor-4-decylophenyl)-4-octyloxybenzoat	
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-4-ethoxybenzoat, K 42° N (26°) I	
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-4-propoxybenzoat	
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-4-butoxybenzoat	
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-4-pentyloxybenzoat	
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-4-octyloxybenzoat	15

## Beispiel 20

0,1 mol 2-Fluor-4-butyloxybenzoësäure (hergestellt aus 3-Fluor-4-cyanophenol durch Alkylierung mit Butylbromid/Kaliumcarbonat in Dimethylformamid und anschließende Verseifung des Nitrils über den Imidoester), 0,01 mol Dimethylaminopyridin und 0,1 mol 2,3-Difluor-4-octylphenol werden in 150 ml Dichlormethan vorgelegt, bei 10° unter Röhren eine Lösung von 0,1 mol Dicyclohexylcarbodiimid in 30 ml Dichlormethan zugetropft und anschließend 15 Stunden bei Raumtemperatur nachgeführt. Man filtriert über Kieselgel ab, verdampft das Lösungsmittel und erhält als Rückstand (2,3-Difluor-4-octylphenyl)-2-fluor-4-butyloxybenzoat.

20

25

## Beispiel 21

Durch Lithiierung von o-Difluorbenzol und Umsetzung mit Octanal, Dehydratisierung und Hydrierung erhält man 2,3-Difluoroctylbenzol und daraus nach Beispiel 19 über die Formylverbindung das 4-Octyl-2,3-difluorphenol.

30

0,1 mol dieses Phenols, 0,1 mol trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure und 0,01 mol 4-Dimethylaminopyridin werden in 150 ml Dichlormethan vorgelegt, bei 10° unter Röhren die Lösung von 0,1 mol Dicyclohexylcarbodiimid in 30 ml Dichlormethan zugetropft und anschließend 15 Stunden bei Raumtemperatur nachgeführt. Man saugt über Kieselgel ab, verdampft das Lösungsmittel und erhält als Rückstand (2,3-Difluor-4-octylphenyl)-trans-4-butylcyclohexanoat.

35

## Beispiel 22

Analog Beispiel 20 wird 2,3-Difluor-4-pentylphenol erhalten und mit trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-cyclohexancarbonsäure verestert. Übliche Aufarbeitung ergibt (2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-trans-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexylcarboxylat, K 13° N 28,5° I.

40

Analog werden hergestellt:

(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-trans-4-ethylcyclohexyl-carboxylat	45
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-trans-4-propylcyclohexyl-carboxylat	
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-trans-4-butylcyclohexyl-carboxylat	
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-trans-4-hexylcyclohexyl-carboxylat	
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-trans-4-heptylcyclohexyl-carboxylat	
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-trans-4-octylcyclohexyl-carboxylat	50
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-trans-trans-4'-ethylbicyclohexyl-4-yl-carboxylat	
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-trans-trans-4'-propylbicyclohexyl-4-yl-carboxylat	
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-trans-trans-4'-butylbicyclohexyl-4-yl-carboxylat	55
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-trans-trans-4'-pentylbicyclohexyl-4-yl-carboxylat, S <sub>A</sub> 115° N 180° I	
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-trans-trans-4'-hexylbicyclohexyl-4-yl-carboxylat	
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-trans-trans-4'-heptylbicyclohexyl-4-yl-carboxylat	
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-trans-trans-4'-octylbicyclohexyl-4-yl-carboxylat	60
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-4-(trans-4-ethylcyclohexyl)-benzoat	
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-benzoat	
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-benzoat	
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-benzoat, K 74° N 147° I	
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-benzoat	65
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-benzoat	
(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-4-(trans-4-octylcyclohexyl)-benzoat	

## Beispiel 23

Zu einer Lösung von 0,01 mol 1-Hexin und 5 ml Hexan fügt man 10 ml einer 20%igen Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Hexan und erwärmt 3 Stunden auf 50°. Anschließend kühlst man auf 25° ab, tropft 6,3 ml einer 15%igen Lösung Butyllithium in Hexan und nach 30 min 0,01 mol 2,3-Difluor-4(trans-4-pentylcyclohexyl)-methoxybenzylbromid, gelöst in 15 ml Tetrahydrofuran, zu und erhitzt 12 Stunden unter Rückfluß. Nach der Aufarbeitung erhält man 2,3-Difluor-4(trans-4-pentylcyclohexyl)methoxy-trans-hept-2-enylbenzol.

Das erforderliche Benzylbromid stellt man her aus 2,3-Difluor-(trans-4-pentylcyclohexyl)-methoxybenzol durch Lithiierung, Umsetzung mit N-Formylpiperidin, Reduktion des Aldehyds mit Natriumborhydrid und Umsetzung des Benzylalkohols mit Dibromtriphenylphosphoran.

## Beispiel 24

0,2 mol 1-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)-4-(trans-4-n-propylcyclohexylethyl)-cyclohex-1-en (wie folgt erhältlich): Unter Feuchtigkeitsausschluß und Stickstoffatmosphäre werden zu einer Lösung von 0,2 mol Ethoxy-2,3-difluorbenzol und 0,2 mol Tetramethylethylenediamin in 400 ml Tetrahydrofuran bei -70°C 131 ml einer 1,6 n Lösung von Butyllithium in n-Hexan getropft. Anschließend röhrt man 4 Stunden bei -70°C und gibt dann langsam 0,11 mol 4-(trans-4-n-Propylcyclohexylethyl)-cyclohexanon in 100 ml THF zu. Man läßt das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen und hydrolysiert mit 1,5 l einer gesättigten Ammoniumchloridlösung. Das Gemisch wird mit Ether extrahiert und die Etherphase mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in 700 ml Ethanol aufgenommen, mit 70 ml konz. HCl versetzt und 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Anschließend gibt man 1,5 l Wasser hinzu, extrahiert mit Methyl-tert.-butyl-Ether. Die Etherphase wird neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft und der Rückstand umkristallisiert. Das Produkt zeigt mp 73°, cp 139° und 50 g DDQ werden in 250 ml Toluol eine Stunde am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit Toluol über Kieselgel filtriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand chromatographisch gereinigt. Man erhält 1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-(4'-ethoxy-2',3'-difluorphenyl-4-yl)-ethan, K 64° N 144° L

## Beispiel 25

Unter Feuchtigkeitsausschluß und Stickstoffatmosphäre werden zu einer Lösung von 0,2 mol trans-4-n-Propylcyclohexylethyl-2,3-difluorbenzol (herstellbar durch Alkylierung von 2,3-Difluorbenzol mit trans-4-n-Propylcyclohexylethyljodid bei -85°C in Gegenwart von BuLi/Kaliumtertiärbutylat(t-BuOK)/1,3-Dimethyltetrahydro-2-(1H)-pyrimidin (DMPU) und 0,2 mol TMEDA in 400 ml THF bei -70°C) 125 ml einer 1,6 n Lösung von n-BuLi in Hexan getropft. Man röhrt 4 Stunden bei -70° und gibt dann 0,2 mol 4-Pentyloxcyclohexanon zu. Man läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und hydrolysiert dann mit verdünnter HCl und isoliert das Produkt wie üblich. Das Produkt wird in Toluol aufgenommen und in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Danach wäscht man die Toluolphase mit Wasser neutral, trocknet sie und gibt 0,4 mol DDQ zu. Man bringt das Reaktionsgemisch zum Sieden. Nachdem die Reaktion beendet ist, filtriert man das Gemisch über eine Kieselgelsäule und arbeitet dann wie üblich auf. Das Produkt wird durch Kristallisation und Chromatographie gereinigt. Man erhält 1-(trans-4-Propyl)-cyclohexyl)-2-(4'-pentyloxy-2,3-difluorphenyl-4-yl)-ethan.

Analog werden hergestellt:

1-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-(4'-pentyloxy-2,3-difluorphenyl-4-yl)-ethan  
 1-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-(4'-pentyloxy-2,3-difluorphenyl-4-yl)-ethan  
 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-(4'-pentyloxy-2,3-difluorphenyl-4-yl)-ethan  
 1-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-2-(4'-pentyloxy-2,3-difluorphenyl-4-yl)-ethan  
 1-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-2-(4'-pentyloxy-2,3-difluorphenyl-4-yl)-ethan  
 1-(trans-4-Octylcyclohexyl)-2-(4'-pentyloxy-2,3-difluorphenyl-4-yl)-ethan  
 1-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-(4'-ethoxy-2,3-difluorphenyl)-ethan  
 1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-(4'-ethoxy-2,3-difluorphenyl)-ethan  
 1-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-(4-ethoxy-2,3-difluorphenyl)-ethan  
 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-(4-ethoxy-2,3-difluorphenyl)-ethan, K 49° N (20°) I  
 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-(4-hexanoyloxy-2,3-difluorphenyl)-ethan, K 45° N (26,4) I  
 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-(trans-4-pentylcyclohexylcarbonyloxy)-2,3-difluorphenyl)-ethan, K 58° N 151,8° I  
 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-(4-octyloxybenzoyloxy)-2,3-difluorphenyl)-ethan, K 51° N 138 I  
 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-(4-(trans-4-pentylcyclohexylmethoxy)-2,3-difluorphenyl)-ethan, K 76 S<sub>A</sub> (72°) N 109,4° I  
 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-(4'-pentyloxy-2,3-difluorphenyl-4-yl)-ethan, K 22° N 106,7° I  
 1-(4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-phenyl)-2-(4-ethoxy-2,3-difluorphenyl)-ethan, K 49° S<sub>B</sub> (31°) N 107,3° I  
 1-(4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-phenyl)-2-(4-ethoxy-2,3-difluorphenyl)-ethan, K 75° N 99,5° I

### Beispiel 26

Zu 0,1 mol 4'-Pentyl-2,3-difluorbiphenyl-4-ol (herstellbar aus 4'-Pentyl-2,3-difluor-4-methoxy-biphenyl durch Etherspaltung mit HBr/Eisessig), 0,1 mol trans-4-n-Pentylcyclohexancarbonsäure und einer katalytischen Menge 4-N, N'-Dimethylaminopyridin (DMAP) in 300 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei 0°C 0,1 mol Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) gelöst in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Man röhrt anschließend 12 Stunden bei Raumtemperatur, trennt den ausgefallenen Dicyclohexylharnstoff ab und arbeitet wie üblich auf. Das Produkt wird durch Kristallisation gereinigt. Man erhält trans-4-n-Pentylcyclohexancarbonsäure-(4'-pentyl-2,3-difluorbiphenyl-4-yl-ester). K 44° N 159,1° L

### Beispiel 27

0,1 mol 4'-n-Pentyl-2,3-difluorbibhenyl-4-ol und 0,1 mol trans-4-n-Pentylcyclohexylmethyljodid werden in Gegenwart von 0,12 mol wasserfreiem  $K_2CO_3$  in Dimethylformamid (DMF) zum gelinden Sieden erhitzt. Nachdem die Umsetzung abgeschlossen ist, wird wie üblich aufgearbeitet und das Produkt durch Chromatographie und Kristallisation gereinigt. Man erhält (trans-4-n-Pentylcyclohexylmethyl)-(4'-pentyl-2,3-difluorbibhenyl-4-yl)-ether.

### Beispiel 28

13,6 g p-Propylphenol und 32 g 2,3-Difluor-4-pentyloxybiphenyl-4'-carbonsäure (Herstellung von 4-Pentyloxy-2,3-difluorbiphenyl-4'-carbonsäure: Pentyloxy-2,3-difluorbenzol wird unter den üblichen Bedingungen bei  $-70^{\circ}\text{C}$  in THF mit einer äquimolaren Menge Butyllithium und TMEDA metalliert, dann wird das Reaktionsgemisch 4 Stunden bei  $-70^{\circ}\text{C}$  gerührt und bei der gleichen Temperatur mit äquimolarer Menge Chlortriisopropylorthotitanat umgesetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch langsam auf  $-30^{\circ}\text{C}$  erwärmen und gibt dann eine äquimolare Menge Cyclohexanon-4-carbonsäureethylester hinzu und führt unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur 12 Stunden lang. Das Reaktionsgemisch wird mit eiskalter verdünnter Salzsäure hydrolysiert, kurz gerührt und über Celite filtriert. Das Filtrat wird mit MTB-Ether extrahiert, die organische Phase wird getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in Ethanol aufgenommen mit etwas Salzsäure versetzt und 12 Stunden am Rückfluß gekocht. Das Produkt wird nach Zugabe von Wasser wie üblich isoliert und zusammen mit der doppelten molaren Menge DDQ in Toluol zum Sieden erhitzt. Anschließend wird wie üblich aufgearbeitet und der Ester bei Raumtemperatur mit einem kleinen Überschuß an ethanolischer KOH verseift. Die Säure wird durch Kristallisation gereinigt) werden in 250 ml Methylenechlorid zusammen mit einer katalytischen Menge DMAP vorgelegt und bei  $0^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von 0,1 Mol DDC in Methylenechlorid zugetropft. Man läßt das Reaktionsgemisch 12 Stunden lang bei Raumtemperatur röhren, saugt dann den ausgefallenen Dicyclohexylharnstoff ab und arbeitet die organische Phase wie üblich auf. Man erhält 4-Pentyloxy-2,3-difluorbiphenyl-4'-carbonsäure-(p-propylphenylester).

Analog werden hergestellt:

4-Pentyloxy-2,3-difluorobiphenyl-4'-carbonsäure-(p-hexylphenylester)  
4-Heptyloxy-2,3-difluorobiphenyl-4'-carbonsäure-(p-hexylphenylester)  
4-Octyloxy-2,3-difluorobiphenyl-4'-carbonsäure-(p-hexylphenylester)  
4-Nonyloxy-2,3-difluorobiphenyl-4'-carbonsäure-(p-hexylphenylester)

4-Octyloxy-2,3-difluorobiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(p-heptylphenylester)  
 4-Octyloxy-2,3-difluorobiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(p-octylphenylester),  $K_1$  58,6°  $K_2$  63,6°  $S_C$  121°  $S_A$  139,1° N  
 144,5° I

4-Octyloxy-2,3-difluor biphenyl-4'-ylcarbonsäure-(p-nonylphenylester)  
 4-Octyloxy-2,3-difluor biphenyl-4'-ylcarbonsäure-(p-hexyloxyphenylester)  
 4-Octyloxy-2,3-difluor biphenyl-4'-ylcarbonsäure-(p-heptyloxyphenylester)  
 4-Octyloxy-2,3-difluor biphenyl-4'-ylcarbonsäure-(p-octyloxyphenylester), K 83,8° Sc 151,7° SA 154,9° N 165,4° I  
 4-Octyloxy-2,3-difluor biphenyl-4'-ylcarbonsäure-(4-octyl-2-fluorophenylester), K 56,7° Sc 103° N 141,6° I  
 4-Octyloxy-2,3-difluor biphenyl-4'-ylcarbonsäure-(4-octyl-3-fluorophenylester), K 45,2° Sc 84,3° N 120,7° I  
 4-Octyloxy-2,3-difluor biphenyl-4'-ylcarbonsäure-(4-heptyl-3-fluorophenylester), K 44,7° Sc (41°) SA 146° I  
 4-Octyloxy-2,3-difluor biphenyl-4'-ylcarbonsäure-(4-octyloxy-3-fluorophenylester), K 83,6° Sc 116° SA 162,9° I

### Beispiel 29

39 g 1-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)-4-(4-trans-propylcyclohexylethyl)cyclohex-1-en (Herstellung: Unter Feuchtigkeitsausschluß und Stickstoffatmosphäre werden zu einer Lösung von 31,6 g Ethoxy-2,3-difluorbenzol und 23,2 g Tetramethylthylethylendiamin (TMEDA) in 400 ml Tetrahydrofuran (THF) bei  $-70^{\circ}\text{C}$  131 ml einer 1,6 n Lösung von Butyllithium (BuLi) in n-Hexan getropft. Anschließend röhrt man 4 Stunden bei  $-70^{\circ}\text{C}$  und gibt dann langsam 50 g 4-(trans-4-n-Propylcyclohexylethyl)-cyclohexanon in 100 ml THF zu. Man läßt das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen und hydrolysiert dann mit 1,5 l einer gesättigten Ammoniumchloridlösung. Das Gemisch wird mit Ether extrahiert und die Etherphase mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in 700 ml Ethanol aufgenommen, mit 70 ml konz. HCl versetzt und 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Anschließend gibt man 1,5 l Wasser hinzu, extrahiert mit Methyltertiärbutanol und trennt die organische Phase ab. Der Rückstand wird mit Ether gewaschen, getrocknet und im Vakuum getrocknet. Das Produkt besteht aus 39 g 1-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)-4-(4-trans-propylcyclohexylethyl)cyclohex-1-en, das in Form eines farblosen Öls vorliegt.)

5 tylether (MTB-Ether). Die Etherphase wird neutral gewaschen, getrocknet, eingedampft und der Rückstand umkristallisiert) werden in 250 ml THF gelöst und in Gegenwart von 4 g Pd-C-5% bei 34°C unter 0,5 bar Wasserstoffdruck hydriert. Anschließend wird filtriert, die Lösung eingedampft. Nach Chromatographie und Kristallisation wird trans-4-(trans-4-n-Propylcyclohexylethyl)-4-(ethoxy-2,3-difluorphenyl)-cyclohexan, K:76° Sc 79° N 186° I, isoliert.

10 Analog werden hergestellt:

trans-4-(trans-4-Ethylcyclohexylethyl)-(4-ethoxy-2,3-difluorphenyl)-cyclohexan  
 10 trans-4-(trans-4-Butylcyclohexylethyl)-(4-ethoxy-2,3-difluorphenyl)-cyclohexan  
 trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexylethyl)-(4-ethoxy-2,3-difluorphenyl)-cyclohexan  
 trans-4-(trans-4-Hexylcyclohexylethyl)-(4-ethoxy-2,3-difluorphenyl)-cyclohexan  
 trans-4-(trans-4-Heptylcyclohexylethyl)-(4-ethoxy-2,3-difluorphenyl)-cyclohexan  
 trans-4-(trans-4-Octylcyclohexylethyl)-(4-ethoxy-2,3-difluorphenyl)-cyclohexan  
 15 trans-4-(trans-4-Ethylcyclohexylethyl)-(4-octyloxy-2,3-difluorphenyl)-cyclohexan  
 trans-4-(trans-4-Butylcyclohexylethyl)-(4-octyloxy-2,3-difluorphenyl)-cyclohexan  
 trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexylethyl)-(4-octyloxy-2,3-difluorphenyl)-cyclohexan  
 trans-4-(trans-4-Hexylcyclohexylethyl)-(4-octyloxy-2,3-difluorphenyl)-cyclohexan  
 20 trans-4-(trans-4-Heptylcyclohexylethyl)-(4-octyloxy-2,3-difluorphenyl)-cyclohexan  
 trans-4-(trans-4-Propylcyclohexylethyl)-(4-octyloxy-2,3-difluorphenyl)-cyclohexan  
 trans-4-(trans-4-Octylcyclohexylethyl)-(4-octyloxy-2,3-difluorphenyl)-cyclohexan

Beispiel 30

25 0,1 mol 2,3-Difluor-4-nonyloxybenzamidin-hydrochlorid (hergestellt aus 2,3-Difluor-4-nonyloxybenzoylchlorid durch Überführung in das Amid, dessen Dehydratisierung zum Nitril, Umsetzung des Nitrils mit Ethanol und Chlorwasserstoffgas und nachfolgende Reaktion des Imidoesters mit Ammoniak), 0,1 mol Nonylmalondialdehyd-tetramethylacetal und 50 ml DMF werden 12 Stunden auf 150° erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in Dichlormethan aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Als Rückstand erhält man 2-(2,3-Difluor-4-nonyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin, das aus Ethanol umkristallisiert wird, K:41° Sc 54° I.

30 Analog werden hergestellt:

35 2-(2,3-Difluor-4-octyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin  
 2-(2,3-Difluor-4-heptyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin  
 2-(2,3-Difluor-4-hexyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin  
 2-(2,3-Difluor-4-pentyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin  
 40 2-(2,3-Difluor-4-butoxyphenyl)-5-nonylpyrimidin  
 2-(2,3-Difluor-4-propoxyphenyl)-5-nonylpyrimidin  
 2-(2,3-Difluor-4-ethoxyphenyl)-5-nonylpyrimidin  
 2-(2,3-Difluor-4-ethylphenyl)-5-nonylpyrimidin  
 45 2-(2,3-Difluor-4-propylphenyl)-5-nonylpyrimidin  
 2-(2,3-Difluor-4-butylphenyl)-5-nonylpyrimidin  
 2-(2,3-Difluor-4-pentylphenyl)-5-nonylpyrimidin  
 2-(2,3-Difluor-4-hexylphenyl)-5-nonylpyrimidin  
 2-(2,3-Difluor-4-heptylphenyl)-5-nonylpyrimidin  
 50 2-(2,3-Difluor-4-octylphenyl)-5-nonylpyrimidin  
 2-(2',3'-Difluor-4'-ethylbiphenyl-4-yl)-5-heptylpyrimidin  
 2-(2',3'-Difluor-4'-propylbiphenyl-4-yl)-5-heptylpyrimidin  
 2-(2',3'-Difluor-4'-butylbiphenyl-4-yl)-5-heptylpyrimidin  
 2-(2',3'-Difluor-4'-pentylbiphenyl-4-yl)-5-heptylpyrimidin  
 55 2-(2',3'-Difluor-4'-hexylbiphenyl-4-yl)-5-heptylpyrimidin  
 2-(2',3'-Difluor-4'-heptylbiphenyl-4-yl)-5-heptylpyrimidin  
 2-(2',3'-Difluor-4'-octylbiphenyl-4-yl)-5-heptylpyrimidin, K:64° Sc 90° N 188° I

Beispiel 31

60 Durch Umsetzung von 2,3-Difluor-4'-propyl-biphenyl-4-carbamidin-hydrochlorid (die dafür erforderliche Biphenylcarbonsäure wird analog Beispiel erhalten) mit Butylmalondialdehyd-tetramethylacetal in DMF erhält man nach üblicher Aufarbeitung 2,3-Difluor-4-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-4'-propylbiphenyl.

65 Beispiel 32

Zu einer Lösung von 0,1 m 2,3-Difluornonyloxybenzol und 0,1 m TMEDA in 200 ml THF tropft man unter Röhren bei -60 bis -70°C innerhalb einer halben Stunde eine Lösung von 0,1 m n-BuLi in Hexan. Man röhrt

noch 2 Stunden bei dieser Temperatur und tropft anschließend eine Lösung von 0,05 m  $ZnBr_2$  (wasserfrei) in 100 ml THF bei gleicher Temperatur zu. Nach einer weiteren Stunde setzt man eine Lösung von 0,1 m 2-Brom-5-methylpyridin und 0,002 m Bis-triphenylphosphinnickel-II-chlorid, gelöst in 50 ml THF, langsam zu und führt noch 16 Stunden nach, wobei die Temperatur langsam Raumtemperatur erreichen darf. Man setzt Wasser zu und arbeitet extraktiv auf. Das Rohprodukt wird durch umkristallisieren und chromatographieren gereinigt. Man erhält 2-(2,3-Difluor-4-nonyloxyphenyl)-5-methylpyridin. 5

Analog werden hergestellt:

2-(2,3-Difluor-4-octyloxybiphenyl)-5-methylpyridin 10  
 2-(2,3-Difluor-4-octyloxybiphenyl)-5-ethylpyridin  
 2-(2,3-Difluor-4-octyloxybiphenyl)-5-propylpyridin  
 2-(2,3-Difluor-4-octyloxybiphenyl)-5-butylpyridin  
 2-(2,3-Difluor-4-octyloxybiphenyl)-5-pentylpyridin  
 2-(2,3-Difluor-4-octyloxybiphenyl)-5-hexylpyridin 15  
 2-(2,3-Difluor-4-octyloxybiphenyl)-5-heptylpyridin  
 2-(2,3-Difluor-4-octyloxybiphenyl)-5-octylpyridin, Sc 26° N 38,5° I

### Beispiel 33

Bei 0°C gibt man zu einem Gemisch von 0,1 mol 4'-Heptyloxy-2,3-difluorbiphenylcarbonsäure (Herstellung: 0,1 mol 2,3-Difluor-4'-heptyloxybiphenyl und 0,1 mol TMEDA werden in 200 ml THF gelöst, auf -78°C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 0,105 mol einer 1,6 n-Lösung von BuLi in Hexan umgesetzt. Man führt 3 Stunden bei -78°C und kippt dann das Reaktionsgemisch in einem Schwung auf 200 g gestoßenes Trockeneis. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 4'-Heptyloxy-2,3-difluor-biphenyl-4-carbonsäure), 0,1 mol optisch aktivem 2-Cyano-2-methylhexan-1-ol (herstellbar aus optisch aktivem 2-Methyl-2-butylcyanessigsäureethylester durch Reduktion mit LiBH<sub>4</sub>) und einer katalytischen Menge 4-N,N'-Dimethylaminopyridin (DMAP) in 200 ml Methylenechlorid 0,1 mol DCC gelöst in Methylenechlorid. Anschließend lässt man 12 Stunden bei Raumtemperatur röhren. Man arbeitet wie üblich auf und reinigt das Produkt durch Kristallisation. Man erhält optisch aktiven 4'-Heptyloxy-2,3-difluorbiphenyl-4-carbonsäure-(2-cyan-2-methylhexylester). 30

### Beispiel 34

Zu einer Lösung von 0,15 mol 4'-Heptyloxy-2,3-difluorbiphenyl-4-ol, 0,17 mol L(-)-Ethyllactat und 0,15 mol Triphenylphosphin in 400 ml THF gibt man 0,17 mol Azodicarbonsäurediethylester (DEAD) gelöst in THF. Dabei soll eine Reaktionstemperatur von 50°C nicht überschritten werden. Man führt 1 Stunde bei 50°C und dann über Nacht bei Raumtemperatur. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel ab, löst den Rückstand in heißem Toluol und lässt dann langsam abkühlen. Das ausgefallene Triphenylphosphinoxid wird abgesaugt, das Filtrat eingeengt und der Rückstand chromatographisch gereinigt. Man erhält 2-[4-(p-Heptyloxyphenyl)-2,3-difluor-phenoxy]-propionsäureethylester. 40

### Beispiel 35

Zu einem Gemisch aus 0,1 mol 4'-Heptyloxy-2,3-difluorbiphenyl-4-ol, 0,1 mol optisch aktiver 2-Chlor-3-methylbuttersäure (hergestellt aus Valin) und einer katalytischen Menge DMAP in 250 ml Methylenechlorid gibt man bei 0°C eine Lösung von 0,1 mol DCC in Methylenechlorid. Anschließend lässt man 12 Stunden bei Raumtemperatur röhren, saugt dann den Niederschlag ab, arbeitet das Filtrat wie üblich auf und erhält 2-Chlor-3-methylbuttersäure-[4-(p-heptyloxyphenyl)-2,3-difluorphenylester]. 45

### Beispiel 36

Zu einer Mischung von 0,0055 mol 4'-Octyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4-ol (hergestellt durch hydrogenolytische Spaltung von 4'-Octyloxy-2',3'-difluor-4-benzylxybiphenyl, welches durch Kopplung von (4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-diisopropoxytitanat an p-Benzylxy-brombenzol mit Tetrakis (triphenylphosphin)palladium (0) als Katalysator erhalten wird), 20 ml Dichlormethan und 1 ml Triethylamin wird mit 0,0055 mol 4-Octylbicyclo[2,2,2]octylcarboxylchlorid versetzt. Nach 24stündigem Röhren bei 20°C erhält man nach üblicher Aufarbeitung 4'-Octyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4-yl 4-octylbicyclo[2,2,2]octylcarboxylat, K 57,1° Sc 128,5° SA 156° N 177,5. 50

Analog werden hergestellt:

4'-Octyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4-yl trans-4-heptylcyclohexylcarboxylat, K 53° Sc 132,8° SA 144,4° N 162° I 60

4'-Octyloxy-2',3'-difluor-4-acetyloxybiphenyl  
 4'-Octyloxy-2',3'-difluor-4-propionyloxybiphenyl 65  
 4'-Octyloxy-2',3'-difluor-4-butyryloxybiphenyl  
 4'-Octyloxy-2',3'-difluor-4-pentanoyloxybiphenyl  
 4'-Octyloxy-2',3'-difluor-4-hexanoyloxybiphenyl

4'-Octyloxy-2',3'-difluor-4-heptanoyloxybiphenyl, K 62,9° I  
 4'-Octyloxy-2',3'-difluor-4-octanoyloxybiphenyl, K 54,9° Sc 63,0° N 66,5° I  
 4'-Octyloxy-2',3'-difluor-4-nonenoyloxybiphenyl, K 58° Sc 63,1° N 63,5° I  
 4'-Octyloxy-2',3'-difluor-4-(4-methylhexanoyloxy)-biphenyl K 38° Sc (32,5°) N (35,5°) I  
 5 4'-Octyloxy-2',3'-difluor-4-decanoyloxy, K 51,8° Sc 71° I

## Beispiel 37

10 Eine Mischung von 0,2 mol 4-(4-trans-Pentylcyclohexyl)-1-(4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-cyclohex-1-en (hergestellt aus 4-Octyloxy-2,3-difluorphenyllithium und 4-trans-4-Pentylcyclohexyl)-cyclohexanon und anschließende Dehydratisierung mit p-Toluolsulfonsäure), 400 ml Toluol und 0,4 mol DDQ wird 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen erhält man 4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-octyloxy-2,3-difluorbiphenyl, K 53° Sc 58° SA 127° N.

15 Analog werden hergestellt:

4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-heptyloxy-2,3-difluorbenzol  
 4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-hexyloxy-2,3-difluorbenzol  
 4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-pentyloxy-2,3-difluorbenzol  
 20 4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-butoxy-2,3-difluorbenzol  
 4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-propoxy-2,3-difluorbenzol  
 4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-ethoxy-2,3-difluorbenzol  
 4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-ethyl-2,3-difluorbenzol  
 4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-propyl-2,3-difluorbenzol  
 25 4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-butyl-2,3-difluorbenzol  
 4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-pentyl-2,3-difluorbenzol  
 4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-hexyl-2,3-difluorbenzol  
 4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-heptyl-2,3-difluorbenzol  
 4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-octyl-2,3-difluorbenzol

## 30 Beispiel 38

35 Zu einem Gemisch von 0,1 mol 1,2-Difluorbenzol, 0,2 mol Kalium-tert.-butylat und 100 ml Tetrahydrofuran wird bei -100°C eine Lösung von 0,2 mol n-Butyllithium in 65 ml Hexan gegeben. Nach 10minütigem Rühren wird das Gemisch bei -90°C mit einem Gemisch aus 0,2 mol 4-Propylcyclohexanon und 20 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach 2stündigem Rühren bei -40°C wird auf Raumtemperatur erwärmt und mit 30 ml einer 2normalen Salzsäurelösung versetzt. Nach 2stündigem Erhitzen und üblichem Aufarbeiten erhält man 1,4-Bis-(4-propylcyclohex-1-enyl)-2,3-difluorbenzol, K 59° N 120,5° I.

40 Analog werden hergestellt:

1,4-Bis-(4-ethylcyclohex-1-enyl)-2,3-difluorbenzol  
 1,4-Bis-(4-butylcyclohex-1-enyl)-2,3-difluorbenzol  
 1,4-Bis-(4-pentylcyclohex-1-enyl)-2,3-difluorbenzol  
 45 1,4-Bis-(4-hexylcyclohex-1-enyl)-2,3-difluorbenzol  
 1,4-Bis-(4-heptylcyclohex-1-enyl)-2,3-difluorbenzol  
 1,4-Bis-(4-octylcyclohex-1-enyl)-2,3-difluorbenzol

## Beispiel 39

50 Zu einem Gemisch von 0,1 mol 4-Octyloxy-2,3-difluorphenylboronsäure (hergestellt aus 4-Octyloxy-2,3-difluorphenyllithium und Triisopropylborat und anschließende Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure), 0,2 mol Natriumcarbonat, 0,01 mol Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium (0) und 150 ml Toluol wird bei 0°C ein Gemisch von 0,1 mol (trans-4-Pentylcyclohexyl)-acetylchlorid und 20 ml Toluol gegeben. Nach 2stündigem Rühren bei Raumtemperatur und üblichem Aufarbeiten erhält man 1-(4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-2-(trans-4-pentylcyclohexyl)-ethan-1-on, K 59° SA (55°) I.

Analog werden hergestellt:

60 1-(1-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-2-(trans-4-ethylcyclohexyl)-ethan-1-on  
 1-(1-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-2-(trans-4-propylcyclohexyl)-ethan-1-on  
 1-(1-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-2-(trans-4-butylcyclohexyl)-ethan-1-on  
 1-(1-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-2-(trans-4-hexylcyclohexyl)-ethan-1-on  
 1-(1-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-2-(trans-4-heptylcyclohexyl)-ethan-1-on  
 1-(1-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-2-(trans-4-octylcyclohexyl)-ethan-1-on  
 65 1-(1-Pentyloxy-2,3-difluorphenyl)-2-(trans-4-ethylcyclohexyl)-ethan-1-on  
 1-(1-Pentyloxy-2,3-difluorphenyl)-2-(trans-4-propylcyclohexyl)-ethan-1-on  
 1-(1-Pentyloxy-2,3-difluorphenyl)-2-(trans-4-butylcyclohexyl)-ethan-1-on

1-(1-Pentyloxy-2,3-difluorphenyl)-2-(trans-4-hexylcyclohexyl)-ethan-1-on  
 1-(1-Pentyloxy-2,3-difluorphenyl)-2-(trans-4-heptylcyclohexyl)-ethan-1-on  
 1-(1-Pentyloxy-2,3-difluorphenyl)-2-(trans-4-octylcyclohexyl)-ethan-1-on

## Beispiel 40

5

Ein Gemisch aus 0,1 mol 4-Octyloxy-2,3-difluoranilin (hergestellt aus dem entsprechenden Amid durch eine Hoffmann-Umlagerung), 0,1 mol Propylbenzaldehyd, 0,01 mol p-Toluolsulfonsäure und 200 ml Toluol wird am Wasserscheider 2 h zum Sieden erhitzt. Nach üblichem Aufarbeiten erhält man (4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-4-propylbenzilidenamin.

10

Analog werden hergestellt:

(4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-4-ethylbenzilidenamin  
 (4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-4-butylbenzilidenamin  
 (4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-4-pentylbenzilidenamin  
 (4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-4-hexylbenzilidenamin  
 (4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-4-heptylbzilidenamin  
 (4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-4-octylbenzilidenamin

15

(4-Pentyloxy-2,3-difluorphenyl)-4-ethylbenzilidenamin  
 (4-Pentyloxy-2,3-difluorphenyl)-4-propylbenzilidenamin  
 (4-Pentyloxy-2,3-difluorphenyl)-4-butylbenzilidenamin  
 (4-Pentyloxy-2,3-difluorphenyl)-4-pentylbenzilidenamin  
 (4-Pentyloxy-2,3-difluorphenyl)-4-hexylbenzilidenamin  
 (4-Pentyloxy-2,3-difluorphenyl)-4-heptylbzilidenamin  
 (4-Pentyloxy-2,3-difluorphenyl)-4-octylbenzilidenamin

20

25

## Beispiel 41

30

Ein Gemisch aus 0,1 mol 2,3-Difluorphenetol, 200 ml THF und 0,1 mol TMEDA wird bei -70 bis -60°C 66 ml einer Lösung von n-Butyllithium in Hexan (1,6 mol/l) versetzt und 4 Stunden gerührt. Bei -70°C tropft man 0,1 mol 4-Acetyl-4'-propylbiphenyl gelöst in 50 ml THF hinzu. Nach üblicher Aufarbeitung wird das ungereinigte Produkt in 200 ml Toluol gelöst mit 2 g p-Toluolsulfonsäure versetzt und 1/2 Stunde im Wasserabscheider erhitzt. Nach üblichem Aufarbeiten erhält man 1-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)-1-(4'-propylbiphenyl-4-yl)-ethen.

35

0,065 mol so erhaltenen Ethenderivats werden in einem Gemisch aus 100 ml Dichlormethan und 50 ml Acetonitril gelöst und bei 0°C mit 0,065 mol Brom versetzt. Nach Zugabe von 10 g Triethylamin wird wie üblich aufgearbeitet.

40

Das ungereinigte Produkt wird in 50 ml THF gelöst und bei -50°C zu einer Lösung von 0,13 mol Lithiumdiisopropylamid in 120 ml THF getropft. Nach üblichem Aufarbeiten erhält man 1-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)-2-(4'-propylbiphenyl-4-yl)-ethin.

45

0,031 mol des so erhaltenen Ethinderivats werden in 100 ml THF gelöst und mit 3 g Pd-C (5%ig) versetzt und bei Raumtemperatur und Normaldruck bis zur Sättigung hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 1-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)-2-(4'-propylbiphenyl-4-yl)-ethan.

Analog werden hergestellt:

1-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)-2(4'-ethylbiphenyl-4-yl)-ethan  
 1-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)-2(4'-butylbiphenyl-4-yl)-ethan  
 1-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)-2(4'-pentylbiphenyl-4-yl)-ethan  
 1-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)-2(4'-hexylbiphenyl-4-yl)-ethan  
 1-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)-2(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-ethan  
 1-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)-2(4'-octylbiphenyl-4-yl)-ethan

50

1-(4-Propyl-2,3-difluorphenyl)-2(4'-ethylbiphenyl-4-yl)-ethan  
 1-(4-Propyl-2,3-difluorphenyl)-2(4'-propylbiphenyl-4-yl)-ethan  
 1-(4-Propyl-2,3-difluorphenyl)-2(4'-butylbiphenyl-4-yl)-ethan  
 1-(4-Propyl-2,3-difluorphenyl)-2(4'-pentylbiphenyl-4-yl)-ethan  
 1-(4-Propyl-2,3-difluorphenyl)-2(4'-hexylbiphenyl-4-yl)-ethan  
 1-(4-Propyl-2,3-difluorphenyl)-2(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-ethan  
 1-(4-Propyl-2,3-difluorphenyl)-2(4'-octylbiphenyl-4-yl)-ethan  
 1-(4-Propyl-2,3-difluorphenyl)-2(4'-pentyloxybiphenyl-4-yl)-ethan

55

60

## Beispiel 42

65

## A. 4-(trans-4-Pentylcyclohexylmethoxy)-2,3-difluorphenylboronsäure

Ein Gemisch aus 0,1 mol 3-(trans-4-Pentylcyclohexylmethoxy)-1,2-difluorbenzol (hergestellt aus 4-trans-Pen-

5 tylcyclohexylmethylibromid und 2,3-Difluorphenol analog Beispiel 41), 200 ml THF und 0,1 mol TMEDA wird bei  
 —70°C mit 66 ml einer Lösung von n-Butyllithium in Hexan (1,6 mol/l) versetzt und 4 Stunden gerührt. Anschließend tropft man eine Lösung von 0,11 mol Trimethylborat in 40 ml THF hinzu. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur werden 300 ml einer 10%igen Salzsäurelösung hinzugefügt und 1 Stunde weitergerührt. Nach üblichem Aufarbeiten erhält man das Produkt als Feststoff.

10 B. 4'-(trans-4-Pentylcyclohexylmethoxy)-2',3',4-trifluor biphenyl

10 0,05 mol der Boronsäure (42 A) in 100 ml Ethanol werden in Analogie zu dem von V. Sniekus et al. (Tetrahedron Letters 28, Nr. 43, 5093—5096, 1987) beschrieben Verfahren mit 0,05 mol p-Fluorjodbenzol mit Tetrakis(tri-phenylphosphin)palladium (0) als Katalysator in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol (50 ml) und einer 2molaren Natriumcarbonatlösung (50 ml) gekoppelt.

15 Man erhält das Produkt als Feststoff mit K 85° N 102° L

15 Analog werden hergestellt:

15 4'-(trans-4-Ethylcyclohexylmethoxy)-2',3',4-trifluor biphenyl  
 4'-(trans-4-Propylcyclohexylmethoxy)-2',3',4-trifluor biphenyl  
 4'-(trans-4-Butylcyclohexylmethoxy)-2',3',4-trifluor biphenyl  
 20 4'-(trans-4-Hexylcyclohexylmethoxy)-2',3',4-trifluor biphenyl  
 4'-(trans-4-Heptylcyclohexylmethoxy)-2',3',4-trifluor biphenyl  
 4'-(trans-4-Octylcyclohexylmethoxy)-2',3',4-trifluor biphenyl

25 Mit p-Jod-(trifluormethoxy)-benzol als Ausgangsprodukt erhält man:

25 4'-(trans-4-Ethylcyclohexylmethoxy)-2',3'-difluor-4-trifluormethoxybiphenyl  
 4'-(trans-4-Propylcyclohexylmethoxy)-2',3'-difluor-4-trifluormethoxybiphenyl  
 4'-(trans-4-Butylcyclohexylmethoxy)-2',3'-difluor-4-trifluormethoxybiphenyl  
 4'-(trans-4-Pentylcyclohexylmethoxy)-2',3'-difluor-4-trifluormethoxybiphenyl, K 52° SA 76° N 108° I  
 30 4'-(trans-4-Hexylcyclohexylmethoxy)-2',3'-difluor-4-trifluormethoxybiphenyl  
 4'-(trans-4-Heptylcyclohexylmethoxy)-2',3'-difluor-4-trifluormethoxybiphenyl  
 4'-(trans-4-Octylcyclohexylmethoxy)-2',3'-difluor-4-trifluormethoxybiphenyl

35 Mit p-Brom-(trifluormethyl)-benzol als Ausgangsprodukt erhält man:

35 4'-(trans-4-Ethylcyclohexylmethoxy)-2',3'-difluor-4-trifluormethylbiphenyl  
 4'-(trans-4-Propylcyclohexylmethoxy)-2',3'-difluor-4-trifluormethylbiphenyl  
 4'-(trans-4-Butylcyclohexylmethoxy)-2',3'-difluor-4-trifluormethylbiphenyl  
 4'-(trans-4-Pentylcyclohexylmethoxy)-2',3'-difluor-4-trifluormethylbiphenyl, K 72° N 90° I  
 40 4'-(trans-4-Hexylcyclohexylmethoxy)-2',3'-difluor-4-trifluormethylbiphenyl  
 4'-(trans-4-Heptylcyclohexylmethoxy)-2',3'-difluor-4-trifluormethylbiphenyl  
 4'-(trans-4-Octylcyclohexylmethoxy)-2',3'-difluor-4-trifluormethylbiphenyl

Beispiel A

45 Ein flüssigkristallines Medium bestehend aus

45 8% 2-p-Heptyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,  
 10% 2-p-Octyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,  
 50 14% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,  
 3% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,  
 23% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,  
 7% 2-(2,3-Difluor-4-nonyloxyphenyl)-5-octylpyrimidin,  
 9% 2-(2,3-Difluor-4-nonyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin,  
 55 8% 2-(p-Pentyloxyphenyl)-5-(p-octylphenyl)-1,3,4-thiadiazol,  
 8% 2-(p-Heptyloxyphenyl)-5-(p-octylphenyl)-1,3,4-thiadiazol und  
 10% optisch aktivem 2-Cyan-2-methylhexancarbonsäure-(4'-octyloxybiphenyl-4-ylester)

60 zeigt Sc\* 61 SA 66 Ch 72 I und eine spontane Polarisation von 18 nC/cm<sup>2</sup> bei Raumtemperatur.

Beispiel B

65 Ein flüssigkristallines Medium bestehend aus

65 4% 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,  
 4% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,  
 7% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,  
 12% 2-p-Heptyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,

25% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,  
 8% 2-(2,3-Difluor-4-nonyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin,  
 8% 2-(2,3-Difluor-4-octyloxybiphenyl-4'-yl)-5-heptylpyrimidin,  
 8% r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan,  
 7% 2-(p-Heptyloxyphenyl)-5-(p-pentylphenyl)-1,3,4-thiadiazol,  
 7% 2-(p-Octyloxyphenyl)-5-(p-heptylphenyl)-1,3,4-thiadiazol und  
 10% chiralem Ethyl-2-(p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenoxy]-propionat

5

zeigt Sc 58 SA 64 Ch 75 I und eine spontane Polarisation von 10 nC/cm<sup>2</sup> bei Raumtemperatur.

10

## Beispiel C

Ein flüssigkristallines Medium bestehend aus

12,5% 4-Heptyloxy-2,3-difluorphenyl 4'-octyloxybiphenyl-4-ylcarboxylat  
 14,2% 4-Heptyloxy-2,3-difluorphenyl 4'-octyloxybenzoat  
 12,5% 4-Heptyl-2-fluorphenyl 4'-heptyloxybiphenyl-4-ylcarboxylat  
 12,5% 4-Heptyl-2-fluorphenyl 4'-heptyloxy-2'-fluorphenyl-4-ylcarboxylat  
 14,2% 4-Octyloxy-3-fluorphenyl 4-octyloxybenzoat  
 12,34% 4-Pentyl-2-fluorphenyl 4-octyloxybenzoat  
 14,24% 4-Octyloxy-3-fluorphenyl 4-heptyloxybenzoat  
 5,04% chiralem 4-(2-Methylbutyl)-phenyl 4'-octylbiphenyl-4-ylcarboxylat und  
 2,48% chiralem 1-Cyano-2-methylpropyl 4'-octyloxybiphenyl-4-ylcarboxylat

15

20

zeigt Sc\* 66,4° SA 73° Ch 97,2° I und eine Spontanpolarisation von 9 nC/cm<sup>2</sup> bei 30° C.

25

## Beispiel D

Ein flüssigkristallines Medium bestehend aus

16,87% 4-Heptyl-2-fluorphenyl 4'-heptyloxybiphenyl-4-ylcarboxylat  
 16,87% 4-Heptyl-2-fluorphenyl 4'-heptyloxy-2'-fluorphenyl-4-ylcarboxylat  
 16,87% 4-Octyl-2-fluorphenyl 4'-octyloxy-2',3'-difluorphenyl-4-ylcarboxylat  
 14% 4-Octyloxy-3-fluorphenyl 4'-octyloxybenzoat  
 14% 4-Hexyloxy-3-fluorphenyl 4'-octyloxybenzoat  
 10% 4-Octyloxy-3-fluorphenyl 4'-pentylbenzoat  
 9% 4-Heptyl-3-fluorphenyl 4'-octyloxy-2',3'-difluorphenyl-4-ylcarboxylat und  
 2,4% chiralem 1-Cyano-2-methylpropyl 4'-octyloxybiphenyl-4-ylcarboxylat

30

35

zeigt Sc\* 71,8° SA 81° Ch 103,8 I und eine hohe Spontanpolarisation.

40

## Beispiel E

Ein flüssigkristallines Medium enthaltend die folgenden Komponenten wird hergestellt:

45

13,5% 4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-cyanobiphenyl,  
 21,6% 4'-(trans-4-Propylcyclohexyl)-benzonitril,  
 32,4% 4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-benzonitrilo,  
 22,5% 4'-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-benzonitril und  
 10,0% 4-Ethoxy-2,3-difluor-4'-trifluormethoxybiphenyl.

50

Dieses Medium weist folgende physikalischen Eigenschaften auf:

Klärpunkt 58,3°C  $\eta$ (20°C) 26,0 mm<sup>2</sup>/s  $\Delta\epsilon$ +13,1,  $\Delta n$  0,1358

## Patentansprüche

55

1. Dihalogènbenzolderivate der Formel I,

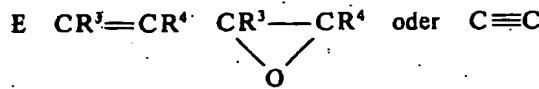
$R^1-A^1-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-R^2$  (I)

60

worin

$R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Perfluoralkylgruppe mit jeweils 1-15 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere  $CH_2$ - oder  $CF_2$ -Gruppen durch eine Gruppierung ausgewählt aus der Gruppe  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-S-CO-$ ,  $-O-COO-$ ,  $-CO-S-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-E-$ ,  $-CH-$  Halogen- und  $-CHCN-$  oder auch eine Kombination von zwei dieser Gruppierungen ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt verknüpft sind, einer der Reste  $R^1$  und  $R^2$  auch H, F, Cl, Br, CN, COOH, OH, SH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, -NCS, NC oder SF<sub>5</sub>,

65



5  $R^3, R^4$  jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl mit 1–6 C-Atomen, F, Cl, Br,  $CF_3$ , CN,  $Z^1$  und  $Z^2$  jeweils unabhängig voneinander  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2-O-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-N-CH_2-$ ,  $-CH_2=N-$ ,  $-CH_2-CO-$ ,  $-CO-CH_2-$ ,  $-N=N-$ ,  $-NO=N-$ ,  $-N=NO-$ ,  $-C\equiv C-$  oder eine Einfachbindung,

10  $A^1, A^2$  und  $A^3$  jeweils unabhängig voneinander eine unsubstituierte oder durch Halogen, Nitril und/oder Alkyl ein- oder mehrfach substituierte 1,4-Phenylengruppe, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylengruppe, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexenylengruppe, 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylengruppe, Piperidin-1,4-diyldiylgruppe, Naphthalin-2,6-diyldiylgruppe, Decahydronaphthalin-2,6-diyldiylgruppe oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyldiylgruppe, und

15  $n$  0, 1, 2 oder 3 bedeutet, mit den Maßgaben, daß

a) mindestens einer der Ringe  $A^1, A^2$  und  $A^3$  2,3-Dihalogen-1,4-phenylen bedeutet, wobei im Falle  $n=2$  oder 3  $Z^2$  und  $A^3$  jeweils gleich oder voneinander verschieden sein können, und

20 b) falls einer der Ringe  $A^1, A^2$  und  $A^3$  eine 2,3-Dichlor-1,4-phenylengruppe ist,  $Z^1$  und  $Z^2$  jeweils unabhängig voneinander  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-N-CH_2-$ ,  $-CH_2=N-$ ,  $-CH_2-CO-$ ,  $-CO-CH_2-$ ,  $-N=N-$ ,  $-NO=N-$ ,  $-N=NO-$ ,  $-C\equiv C-$  oder eine Einfachbindung oder einer der Reste  $R^1$  und  $R^2$  nur F, Cl, Br, CN, NCS, NC oder  $SF_5$  bedeutet,

25 c) falls einer der Ringe  $A^1, A^2$  und  $A^3$  eine 2,3-Difluor-1,4-phenylengruppe ist und die übrigen Ringe  $A^1, A^2$  und  $A^3$  1,4-Phenylengruppen sind, mindestens eine Gruppe  $Z^1$  und  $Z^2$  von einer Einfachbindung verschieden ist, oder einer der Reste  $R^1$  und  $R^2$  nur F, Cl, Br, CN, NCS, NC oder  $SF_5$  bedeutet,

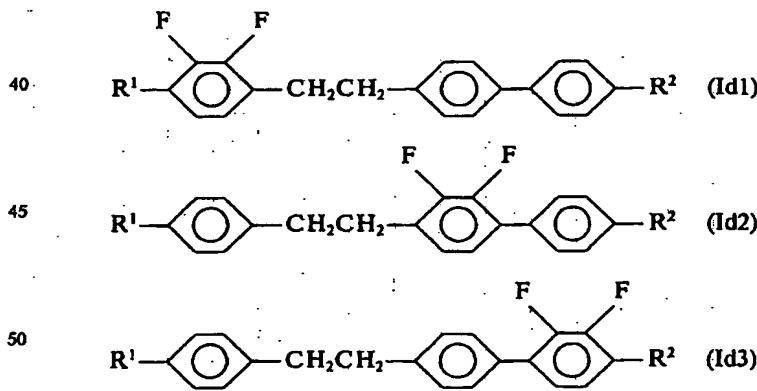
d) falls einer der Ringe  $A^1, A^2$  und  $A^3$  eine 2,3-Difluor-1,4-phenylengruppe ist, einer der Ringe  $A^1, A^2$  und  $A^3$  eine 1,4-Phenylengruppe ist, und einer der Ringe  $A^1, A^2$  und  $A^3$  eine Cyclohexylengruppe ist, mindestens eine Gruppe  $Z^1$  und  $Z^2$  von einer Einfachbindung verschieden ist.

30 2. Dihalogenbenzolderivate der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die dem Rest  $R^2$  benachbarte Gruppe  $A^3$  oder  $A^2$  2,3-Dihalogen-1,4-phenylen bedeutet.

3. Dihalogenbenzolderivate nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  Alkyl und  $R^2$  F bedeutet.

4. Dihalogenbenzolderivate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß 2,3-Dihalogen-1,4-phenylen 2,3-Difluor-1,4-phenylen bedeutet.

35 5. Dihalogenbenzolderivate der Formeln Id1, Id2 und Id3

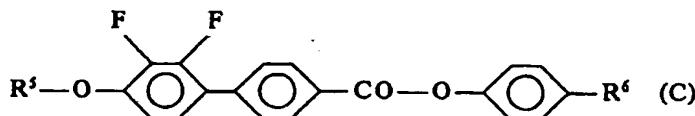
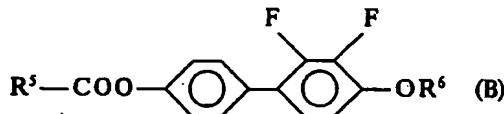
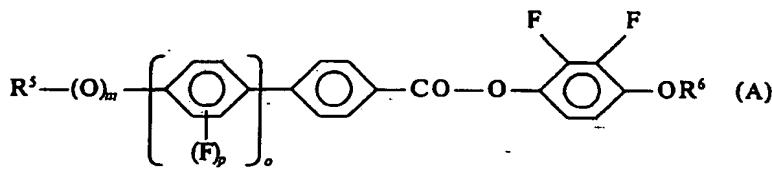


worin  $R^1$  und  $R^2$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen.

55 6. Dihalogenbenzolderivate der Formeln A, B, und C

60

65



worin

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1—15 C-Atomen und m, p, und o 0 oder 1 bedeutet.

7. Verwendung der Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Phasen.

8. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Komponente ein Dihalogenbenzolderivat der Formel I, Id1, Id2, Id3, A, B oder C ist.

9. Flüssigkristallanzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 8 enthält.

10. Elektrooptisches Anzeigeelement nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 8 enthält.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**

3670  
3650  
3630  
3610  
3590  
3570  
3550  
3530  
3510  
3490  
3470  
3450  
3430  
3410  
3390  
3370  
3350  
3330  
3310  
3290  
3270  
3250  
3230  
3210  
3190  
3170  
3150  
3130  
3110  
3090  
3070  
3050  
3030  
3010  
2990  
2970  
2950  
2930  
2910  
2890  
2870  
2850  
2830  
2810  
2790  
2770  
2750  
2730  
2710  
2690  
2670  
2650  
2630  
2610  
2590  
2570  
2550  
2530  
2510  
2490  
2470  
2450  
2430  
2410  
2390  
2370  
2350  
2330  
2310  
2290  
2270  
2250  
2230  
2210  
2190  
2170  
2150  
2130  
2110  
2090  
2070  
2050  
2030  
2010  
1990  
1970  
1950  
1930  
1910  
1890  
1870  
1850  
1830  
1810  
1790  
1770  
1750  
1730  
1710  
1690  
1670  
1650  
1630  
1610  
1590  
1570  
1550  
1530  
1510  
1490  
1470  
1450  
1430  
1410  
1390  
1370  
1350  
1330  
1310  
1290  
1270  
1250  
1230  
1210  
1190  
1170  
1150  
1130  
1110  
1090  
1070  
1050  
1030  
1010  
990  
970  
950  
930  
910  
890  
870  
850  
830  
810  
790  
770  
750  
730  
710  
690  
670  
650  
630  
610  
590  
570  
550  
530  
510  
490  
470  
450  
430  
410  
390  
370  
350  
330  
310  
290  
270  
250  
230  
210  
190  
170  
150  
130  
110  
90  
70  
50  
30  
10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**